Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

168. BAND, 3. HEFT

MIT 4 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 25. JUNI 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 168 **Inhaltsverzeichnis** Heft 3

Originalabhandlungen Seite

Ballczo, H., und M. Hodos, Bemerkungen zur Analytik des Calciumfluorids . . . 161

Abd El Raheem, A. A., and M. M. Dokhana, The Use of Metomega Chrome Blue BBL as a Metal Indicator and its Application for the Determination of Calcium and Magnesium in Serum 165

Rao, V. Pandu Ranga, and G. Gopala Rao, Triphenylmethane Dyes as Oxidation-Reduction Indicators in Titrations with Cerium(IV) Perchlorate 172

Rao, G. Gopala, and M. Suryanarayana, A new Volumetric Method for the Determination of Molybdenum (VI). Use of Hydrazine Sulphate as Reductant 177

Jordan, K., und W. R. Fischer, Die Bestimmung kleiner Wassergehalte in Aceton und ihre Entfernung. Mit 3 Textabbildungen 182

Spoor, H., und H. Zahn, Eine Methode zur quantitaven papierchromatographischen Bestimmung von sekundären Aminen und Amiden. 17. Mitteilung über Oligomere. Mit 1 Textabbildung. 190

Weiner, R., und P. Borris, Zur maßanalytischen Bestimmung von Wolfram und Uran 195

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Bemerkungen zur Analytik des Calciumfluorids

Von

H. Ballczo und M. Hodos

(Eingegangen am 12. Dezember 1958)

Erhitzt man Calciumfluorid (p.a.) im Platintiegel, so kann man zeigen, daß durch Spuren von Feuchtigkeit, die selbst den reinsten Präparaten meistens anhaften, Fluorwasserstoff entweicht. Dies geschieht zunächst indirekt dadurch, daß dabei wahrscheinlich ein basisches Produkt nach:

$$CaF_2 + H_2O \rightarrow Ca \cdot OH \cdot F + HF^* \qquad (1)$$

erhalten wird, das sich mit Hilfe des Mangan-Silberreagenses nach Feigl[3] (Reaktion I) durch eine deutliche Grau- bzw. Schwarzfärbung nachweisen läßt:

$$Mn^{2+} + 2\,Ag^{+} + 4\,OH^{-} \rightarrow MnO_2 + 2\,Ag^0 + 2\,H_2O\,. \qquad (2)$$

Das ungeglühte ebenso wie das nicht über 105° C erhitzte Produkt geben hierbei keinerlei positive Reaktion.

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die übrigen Fluoride der Alkalien ebenso wie die Halogenide der Erdalkalien.

Beim Trocknen (105° C) desselben Calciumfluorids (p.a.) ergeben sich laut Tab. 1 stets gleichbleibende Werte von nur rund 0,5% Trockenverlust. Erst bei weiterem Erhitzen werden größere Gewichtsabnahmen beobachtet, die jedoch auch nach längerem Glühen (1—2 Std) kaum einen Maximalwert von 2,5% Gewichtsabnahme übersteigen. Diese Beobachtung ist übrigens auch schon von Treadwell[8b] gemacht worden.

Tabelle 1. *Gewichtsverluste in Prozent von CaF_2 bei mindestens 2 Std Erhitzen*

Einwaage (lufttrocken) g	105° C	200° C	400° C	600° C	800° C	1000° C	über 1000° C	max. Glühverl.
0,5180	0,43	—	1,79	1,89	1,99	2,14	2,22	2,72
1,1294	0,43	—	—	—	—	2,30	2,50	2,62
1,2184	0,43	1,59	1,84	1,89	1,89	2,15	2,23	2,58
2,0476	0,43	—	—	—	—	1,85	1,87	1,95	2,02
2,7839	0,45	1,64	1,69	1,70	1,78	1,78	1,78	1,78
4,5135	0,47	1,65	1,76	1,83	1,83	1,92	1,92	1,92

In dem bis zur Gewichtskonstanz bei 105° C getrockneten Calciumfluorid (p.a.) kann man das chemisch gebundene Wasser von Ca · OH · F nachweisen, wenn man das getrocknete Produkt in geschmolzenes

* Diese Reaktion ist nach Adler[1] schwach endotherm!

Kaliumrhodanid bringt, welches bis zur deutlichen Blaufärbung, also bis etwa 430° C, erhitzt worden ist. Das Wasser reagiert mit dem bei dieser Temperatur frei verfügbaren Schwefel (blaue Farbe) unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Es ist dies ein einfacher Nachweis von chemisch oder adsorptiv sehr fest gebundenem Wasser, wie ihn Feigl[4c] in seinem Buch über Tüpfelanalyse empfiehlt:

$$KSCN \rightleftarrows KCN + S$$

$$2\,Ca \cdot OH \cdot F + KSCN \rightarrow CaO + CaF_2 + KCNO + H_2S. \qquad (3)$$

Die Anwesenheit dieses chemisch gebundenen Wassers ist jedoch nur in jenen Produkten noch deutlich nachweisbar, die nicht höher als 190° C 1—1,5 Std erhitzt worden sind. Schon bei einer Temperatur von 400° C dürfte die Reaktion weiter verlaufen nach:

$$Ca \cdot OH \cdot F \rightarrow CaO + HF \quad (Ca \cdot OH \cdot F \rightleftharpoons CaO \cdot HF). \qquad (4)$$

Nach den experimentellen Befunden ist eine Adsorption des Fluorwasserstoffes an dem so gebildeten Calciumoxyd bzw. an dem Calciumfluorid selbst in Erwägung zu ziehen.

Die Glühverluste von größeren Probenmengen sind bei gleicher Glühdauer viel geringer. Man könnte dies auf eine Erschwerung der Desorption des Fluorwasserstoffgases zufolge der im Verhältnis kleineren Oberfläche im gleichen Platintiegel zurückführen. Weiterhin ist auffallend, daß bei den getrockneten Produkten die ursprünglich vorhandene Protonenaufnahmefähigkeit völlig verloren gegangen ist, jedoch nach dem Glühen erneut und verstärkt wieder erhalten werden kann. Die Protonenaufnahmefähigkeit läßt sich mit der Nickeldimethylglyoxim-Gleichgewichtslösung nach Feigl[4b] durch eine mehr oder minder starke Rotfärbung (Ausscheidung von Nickeldimethylglyoximat) nachweisen:

$$Ni^{2+} + 2\,H_2 \cdot D^* \rightleftharpoons Ni \cdot (HD)_2 + 2\,H^+ \quad \text{(Reaktion II)}.$$

Endlich kann man aus der größeren Geschwindigkeit, mit der eine Zirkonium-Alizarinfarblacklösung getrocknete Proben ausbleicht (vgl. Tab. 3, S. 164), schließen, daß diese leichter abgebbare Fluorionen (adsorbierter Fluorwasserstoff?) besitzen müssen (Reaktion III).

In einer Platinretorte wurde aber auch, den natürlichen Verhältnissen bei Abdampf- und Veraschungsvorgängen entsprechend, ein inniges Gemisch von Calciumfluorid und Calciumcarbonat im Gewichtsverhältnis 1:10 zunächst langsam bis etwa 200° C und dann weiter steigernd bis 1000° C im elektrischen Ofen erhitzt. Der abführende Platinretortenhals tauchte in eine Aluminium-Chromazurol S-Farblacklösung, welche durch den entweichenden Fluorwasserstoff mehr oder weniger stark ausbleichte. Außerdem wurde in den Hals der Retorte etwas Quarzwolle gegeben, so daß das entweichende Fluorwasserstoffgas mit dem Siliciumdioxyd unter Bildung von Siliciumtetrafluorid reagierte, das mit Benzidin und Molybdänsäure durch Blaufärbung ebenfalls erkannt werden konnte[4a].

* D = Abkürzung für das Dimethylglyoximat-Anion.

Die Glühversuche über den Fluorwasserstoffnachweis wurden in der Platinretorte halbquantitativ wiederholt. Der Hauptteil des beim vorsichtigen Erhitzen und Glühen im Elektroofen ausgetriebenen Fluorwasserstoffgases wurde in einer genau bekannten Aluminiumchloridmenge absorbiert. Als Treibgas diente zunächst die erwärmte Luft und später das aus dem beigemischten Strontiumcarbonat sich entwickelnde Kohlendioxyd. Die Fluoridmenge ermittelten wir nach Zugabe von Chromazurol S, Natriumnitrat, Salzsäure, Pufferlösung und Alkohol durch Bestimmung des noch vorhandenen Aluminiumgehaltes im Beckman'schen Spektralphotometer, Modell B, nach der Methode von Ballczo[2] u. Mitarb.

Solcherart sind die oben angeführten Reaktionsweisen (1) und (4) als sehr wahrscheinlich erkannt worden. Auf normalem analytischem Wege ist hingegen der Verlust an Fluor nur sehr schwer zu erkennen, da der relative Gehalt an Fluor praktisch gleich bleibt. Der Fluorgehalt

Tabelle 2. *Halbquantitative Glühversuche mit dem Gemisch CaF_2 + $CaCO_3$ 1:10 (HF ↑)*

Einwaage g	nach je 1 Std glühen bei			Gesamtverlust µgF	Rel.-%
	0—600° C µgF	600—1000° C µgF*	> 1000° C µgF**		
10	—	50	—	50	0,01
10	11,0	2,4	0,1	13,5	0,027
15,0	3,2	10,0	5,5	18,2	0,023
5,0	15,0	13,0	21,0	49,0	0,02
5,0	0,9	0,7	0,15	7,75	0,003

* Treibgas CO_2 bei Temperaturen über 900° C aus $CaCO_3$.
** Treibgas CO_2 bei Temperaturen über 1150° C aus beigemischtem $SrCO_3$.

der feuchten Probe erscheint zu gering und der tatsächlich erniedrigte Fluorgehalt der geglühten Probe ergibt daher, auf das geglühte Produkt bezogen, ebenfalls geringere Fluorwerte, so daß, in Relativprozenten ausgedrückt, d.h. jeweils auf die lufttrockene bzw. geglühte Probe bezogen, der Prozentgehalt numerisch unter Umständen keinen Unterschied aufweisen muß. Bei Annahme einer teilweisen (ein Drittel) Reaktion des Wassers nach Gl. (1) läßt sich errechnen, daß bei einem Glühverlust von 2,1%, was ungefähr unseren Produkten entspricht, 1% als Wasser und 1,1% als Fluorwasserstoff beim Glühen abgehen. Danach beträgt der relative Fluorgehalt sowohl für das ungeglühte als auch für das geglühte Produkt genau 48%, obwohl der absolute Fluorverlust rund 2% von der gesamten Fluoridmenge ausmacht. Dieser Umstand läßt es begreiflich erscheinen, daß diese Verhältnisse bisher unbeachtet geblieben sind. Wieweit diese Zahlenangaben nun tatsächlich zutreffen, werden noch weitere Versuche erweisen müssen. Die halbquantitativen Destillationsversuche (vgl. Tab. 2) können wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten lediglich die Richtigkeit dieser Annahme bestätigen, jedoch keine brauchbare quantitative Aussage machen.

Die Abgabe des Wassers erfolgt nach den vorhin gemachten Untersuchungen (vgl. Tab. 1, S. 161) in Übereinstimmung mit den experimentellen Erfahrungen bis 190° C wahrscheinlich mit einiger Verzögerung bei größeren Substanzmengen, jedoch bis maximal 400° C quantitativ (ganz in Übereinstimmung mit der Pyrolysenkurve vom CaF_2 von Duval). Die weiteren Gewichtsabnahmen bei höherem Erhitzen dürften demnach auf die — der vorhandenen Probenmengen entsprechend mögliche — mehr oder minder vollständige Desorption von Fluorwasserstoffgas vom Calciumoxyd zurückzuführen sein.

Dadurch scheint nun auch die Tatsache verständlich, daß geglühtes Calciumfluorid etwas hygroskopisch (CaO) ist und in bezug auf die Bestimmung des Fluorions auch stets ein wenig zu geringe Werte ergibt.

Tabelle 3

Probe	Reaktion		
CaF_2 p.a.	I auf Hydroxylionen	II auf Protonenaufnahmevermögen	III auf Fluoridionenkonzentrationen
Lufttrocken	—*	+	+ langsam
Getrocknet 105° C	(+)	—	++ rasch
Geglüht 1000° C	++	++	+ langsam

* CaF_2 reagiert auch nach dem Reiben in der Reibschale (ganz zum Unterschied von $CaCO_3$, welches nach kurzem Reiben positive Hydroxylionen-Reaktion zeigt) niemals positiv!

Endlich ist noch ein interessanter Effekt erwähnenswert, der mit ähnlichen, schon früher gemachten Beobachtungen aus der Literatur sehr gut übereinstimmt. Beim Glühen des Calciumfluorid-Calciumcarbonatgemisches im Platintiegel haben wir eine deutliche Veränderung des Tiegelbodens in Form einer dunklen Mattierung festgestellt. Diese Korrosion hat auch Prandtl[7] im Jahre 1911 anläßlich des Glühens von Calciumfluorid mit Vanadiumoxyd (V_2O_5) in bedecktem Platintiegel beobachtet. Er nimmt an, und wir stimmen für unseren Fall zu, daß freies Fluor die Ursache dieser Platinkorrosion sein muß. Das freie Fluor greift bei beginnender Rotglut das Platin unter Bildung von Platinfluorid[5] an (welches aber bei heller Rotglut unter Dissoziation in Platin und freies Fluor wieder zerfällt). Moissan[6] stellte bereits im Jahre 1900 fest, daß dieser Angriff durch die Anwesenheit von Fluorwasserstoffgas beschleunigt wird, das allein Platin in keiner Weise angreift. Auch für unseren Fall spielt diese Beschleunigung sicher eine Rolle, wie man den obigen Versuchen entnehmen kann. Der exakte Fluornachweis ist allerdings noch zu führen. Die Arbeiten hierzu sind im Gange.

Was schließlich den naßchemischen Weg der Verarbeitung von calciumfluoridhaltigen Veraschungsrückständen betraf, so konnten wir uns

ebenfalls von der schon von TREADWELL[8a] behaupteten Stabilität des Calciumfluorids gegen Essigsäure überzeugen. Das geglühte Calciumfluorid wurde mit reinster, isotherm destillierter, rückstandsfreier Essigsäure digeriert, am Wasserbad zur Trockne verdampft, unter Verwendung des Philips-Infrarot-Trockenstrahlers (Typ 13352E/99) getrocknet und schließlich konstant geglüht. Es konnte bei Einwaagen von über 2 g Calciumfluorid kein Gewichtsverlust festgestellt werden.

Alles in allem ist zusammenfassend zu bemerken, daß bei den üblichen analytischen Verfahrensweisen bei der Aufarbeitung fluorhaltiger Substanzen die Gefahr wenn auch nur geringer Fluorverluste in Erwägung gezogen werden muß.

Literatur

[1] ADLER, H.: S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. IIa **166**, 199 (1957). — [2] BALLCZO, H., G. DOPPLER u. A. LANIK: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 809; vgl. diese Z. **164**, 264 (1958). — [3] FEIGL, F.: Spot Tests, 4. Aufl., 1954, S. 55, 412. — Vgl. auch BALAREW, D.: diese Z. **60**, 392 (1921). — [4] FEIGL, F.: Spot Tests, 4. Aufl., 1954; a) S. 255; b) S. 445; c) S. 446. — [5] MOISSAN, H.: Ann. Chim. Physique (6) **24**, 245, 282 (1891); vgl. GMELINS Hdb. anorg. Chem., Bd. F (Syst. Nr. 5), 1926, S. 28. — [6] MOISSAN, H.: Le Fluor, Paris 1900, S. 217; vgl. GMELINS Hdb. anorg. Chem., Bd. F (Syst. Nr. 5), 1926, S. 28. — [7] PRANDTL, W., u. H. MANZ: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 2582 (1911); vgl. GMELINS Hdb. anorg. Chem., Bd. F (Syst. Nr. 5), 1926, S. 14. — [8] TREADWELL, W. D.: Kurzes Lehrbuch der Analytischen Chemie, Bd. II, Quantitative Analyse. 11. Aufl., a) S. 401; b) S. 402. Leipzig und Wien: Franz Deuticke 1930.

Univ.-Doz. Dr. H. BALLCZO, II. Chem. Universitäts-Institut, Wien IX, Währinger Straße 38 (Österreich)

Public Health Laboratories, Cairo, Egypt

The Use of Metomega Chrome Blue BBL as a Metal Indicator and its Application for the Determination of Calcium and Magnesium in Serum

By

A. A. ABD EL RAHEEM and M. M. DOKHANA

(Received January 8, 1959)

Colour indicators of various kinds are used in complexometric titrations. The most popular of these indicators is eriochrome black T which was introduced by SCHWARZENBACH and BIEDERMANN[7]. Many workers introduced other indicators for the same purpose. An elegant review on the application of these indicators has been published by BARNARD, BROAD and FLASCHKA[2].

The present work is a contribution to the study of Metomega Chrome Blue BBL (C. I. Mordant Blue 26[8]) towards different cations, and the practical possibilities of its use as a metal indicator for the detection of the equivalence points of EDTA titrations and its use for stepwise determination of calcium and magnesium in blood serum. This work also includes spot tests for the determination of the sensitivity limits of detection of colour change of the dye in the presence of various cations. It also includes the use of a polysaccharide (fenugreek mucilage) as an agent for increasing the limits of sensitivity of this dye towards various cations.

Properties of Metomega Chrome Blue BBL

It is an azo dye, soluble in water and ethanol giving a brown reddish solution. It occurs as a dark brown powder with a reddish hue. This dye shows acid-base indicator properties; thus, below p_H 6.5 it is pink, between p_H 8 to 13 it is bright blue and between p_H 6.5 and p_H 8 the colour varies between red with a blue tinge and blue with a red hue. The addition of an excess of sodium or potassium hydroxide to the dye solution raises the p_H to such an extent that the dye becomes permanently red; however, by using 10% diethyl amine solution to raise the p_H, the colour of the dye remains bright blue. The aqueous and alcoholic solutions of the dye are not stable, and the dye polymerises to a brown product, but it keeps for more than four months if its aqueous solution is made ammoniacal by the addition of one or two drops of dilute ammonium hydroxide. The dye cannot be used as a metal indicator in acidic medium because of polymerisation and due to the fact that the metal complexes are red, so that the addition of metallic solutions to acidic solutions of the dye produces no clearly defined changes in colour. The maximum absorbance of the dye in 10% diethyl amine solution is at the wave length of 600 mμ; in ammonia-ammonium chloride buffer (p_H 10) it is at the wave length of 580—600 mμ with a flat peak and in acidic medium it is at the wave length of 500 mμ. The maximum absorbance of the dye-magnesium or -calcium complex is at the wave length of 530 mμ. This indicator is more sensitive towards calcium in either ammoniacal or diethyl amine medium than at p_H 10.

Metomega Chrome Blue BBL Metal Chelates

The metal chelates of the dye are readily prepared by adding a few drops of an ammoniacal solution of the dye to solutions of heavy metals. The p_H of the solution has to be kept constant by the addition of buffer p_H 10. In testing metals which precipitates at this particular p_H, tartarate ion was used as a secondary complexing agent to prevent such precipitation.

In alkaline solutions this dye seems to be sensitive towards oxidising agents and so in testing the sensitivity of this compound towards cerium or manganese, ascorbic acid was added to prevent this interference.

The following ions evoked a brilliant colour change from bright blue to red, pink or violet: barium, cadmium, cerous, calcium, cobalt, copper, magnesium, manganese and nickel.

The following ions failed to give a perceptible colour change: aluminium, bismuth, lithium, mercury, sodium, stannous, potassium, thallium, thorium, uranium, zirconium, acetate, borate, bromate, bromide, chloride, chlorate, citrate, cyanide, iodide, nitrite, nitrate, oxalate, persulphate, phosphate, sulphate, sulphite, tartarate and thiocyanate.

Strontium caused a faint colour change. Ferric and ferrous ions destroyed the colour of the indicator giving a brown product; however their presence in traces did not cause alteration in the colour of the dye.

Sensitivity of Detection of Cations

The sensitivity of detection of the end points of EDTA titrations of metals using Metomega Chrome Blue BBL as indicator were determined by adding on a spot plate one drop of fenugreek mucilage, one drop of ethanol 95%, one drop of buffer, one micro-drop (0.03 ml) of the metal solution, and one micro-drop of 0.1% ammoniacal solution of the dye. The colour produced was reported. This test was repeated by proceeding from a solution of a known concentration of the metal ion (10 μg/ml). Solutions having lower concentrations were prepared by progressive dilution and tested in the same manner. Another experiment was carried in the same manner for comparison by using all reagents except fenugreek mucilage. The detection limit of cations were estimated and the corresponding dilution limits were computed.

Chelatometric Titrations with Metomega Chrome Blue BBL

Chelatometric titrations are based on the fact that the coloured complex formed by a given ion with the metal indicator is much less stable than the complex formed with EDTA. At the equivalence point the metal ion is wholly bound by EDTA, and the colour of the free indicator is obtained. Preliminary experiments with this indicator showed that the red colour obtained with various metals changes to blue on the addition of EDTA except in the case of copper and cobalt which produced an irreversible colour change.

Reagents. *Indicator Solution.* Dissolve 0.1 g of Metomega Chrome Blue BBL (Sandoz) in few ml of bidistilled water, add two drops of dilute ammonia and complete the volume to 100 ml with bidistilled water.

EDTA Solution, 0.01 M. Dissolve 3.722 g of reagent grade disodium ethylene diamine tetraacetate dihydrate in water; dilute to one liter with bidistilled water. Standardise against 0.01 M calcium carbonate solution.

EDTA Solution, 0.001 M. Dilute 100 ml of the above solution to one liter with bidistilled water.

Metal Salt Solutions, 0.01 M. Dissolve the appropriate metal salt and dilute with bidistilled water. Standardise these solutions against eriochrome black T or murexide as indicator according to the usual procedure for the determination of the appropriate cation.

Buffer p_H 10. Dissolve 13.5 g of ammonium chloride in water, add 88 ml of concentrated ammonia and dilute with water to 250 ml.

Other Reagents. Potassium cyanide, ascorbic acid, murexide, eriochrome blue S. E., eriochrome black T, diethyl amine solution, tartaric acid or Rochelle salt, Mn-EDTA solution and fenugreek mucilage solution.

All glass vessels were steamed and washed with bidistilled water before use.

All reagents used were A. R. quality.

Procedures. *Determination of Magnesium, Manganese, Nickel and Zinc.* To a neutral or slightly acid sample add 3 to 5 ml of buffer p_H 10 and a few drops of the indicator solution until the solution becomes clearly coloured red or pink. In case of manganese add a few crystals of ascorbic acid. Titrate with 0.01 M EDTA solution until the colour changes to bright blue. Titration of nickel should be carried out at an elevated temperature (about 80° C).

1 ml of the titrant corresponds to 243.2 μg of Mg, 549.4 μg of Mn, 586.9 μg of Ni, and 653.8 μg of Zn.

Determination of Calcium. Proceed as above but use diethyl amine instead of buffer p_H 10. Titration can be carried out at p_H 10 but the end point is not sharp as when using ammonia solution (p_H about 11) or diethyl amine (p_H about 13).

Determination of Cadmium. To the cadmium salt solution, add one ml of Mn-EDTA solution, tartaric acid, ascorbic acid crystals, buffer and the indicator solution. Titrate as before.

1 ml of the titrant corresponds to 1124.1 μg of cadmium.

Determination of Calcium and Magnesium in Serum. Mix one ml of serum with one ml of 20% trichloroacetic acid in a centrifuge tube, mix thoroughly and allow to stand for 10 minutes. Centrifuge at 3000 r. p. m. A clear liquid may also be obtained by filtering through a dry Whatman filter paper No. 40.

Transfer 1 ml of the clear centrifugate or filtrate (corresponding to half ml serum) to a 25 ml conical flask, add one drop of ammonia, 5 ml of 10% diethyl amine, a small crystal of potassium cyanide. Stirr thoroughly with a magnetic stirrer for about ten minutes.

Add sufficient Metomega Chrome Blue BBL indicator to produce a visible wine red colour. Titrate with 0.001 M EDTA to the first clear bright blue solution.

Determination of Magnesium. Boil the above solution after determination of calcium for about two minutes (this helps in volatilisation of diethyl amine), add one drop of hydrochloric acid, then 5 ml of bidistilled water and two ml of buffer p_H 10. The resulting solution is wine red. Titrate with 0.001 M EDTA solution to a bright blue end point.

Calculation. No. of ml of EDTA solution used for the titration of $Ca \cdot 2 \cdot 4 =$ mg Ca/100 ml serum. No. of ml of EDTA solution used for titration of $Mg \cdot 2 \cdot 2.42 =$ mg Mg/100 ml serum.

Results and Remarks

In this work fenugreek mucilage—a colourless polysaccharide, which is a salt of silicophosphoric ester of mannogalactose—was used as media for spot tests[1]. The results obtained were compared without including it in the test. It was illustrated by spot tests for barium, calcium, cadmium, cobalt, cerous, copper, magnesium, manganese, nickel, lead and

zinc. The use of this polysaccharide increases the limit of sensitivity and in most cases only half the amount of the element tested was quite sufficient to be detected (Table 1).

Table 1. *Colour Reactions and Sensitivity Limits of Metallic Ions with Metomega Chrome Blue BBL*

Ion	Colour	Identification limit μg	Dilution limit	Identification limit μg	Dilution limit
Ba	violet	8.242	$1:3.6\cdot10^3$	4.12	$1:1.3\cdot10^3$
Cd	violet	0.674	$1:4.4\cdot10^4$	2.81	$1:1.1\cdot10^5$
Ce^{3+}	wine red	4.203	$1:7.1\cdot10^3$	2.10	$1:1.4\cdot10^4$
Ca	wine red	0.160	$1:1.8\cdot10^5$	0.10	$1:2.9\cdot10^5$
Co	pink	0.071	$1:4.2\cdot10^5$	0.053	$1:5.7\cdot10^5$
Cu	red	0.169	$1:1.9\cdot10^5$	0.055	$1:3.1\cdot10^5$
Mg	wine red	0.085	$1:3.5\cdot10^5$	0.046	$1:6.7\cdot10^5$
Mn	red	0.109	$1:2.7\cdot10^5$	0.055	$1:5.3\cdot10^5$
Ni	pink	0.129	$1:2.3\cdot10^5$	0.070	$1:4.2\cdot10^5$
Pb	red	1.450	$1:2.0\cdot10^4$	0.828	$1:3.6\cdot10^4$
Zn	pink	0.327	$1:9.2\cdot10^4$	0.098	$1:3.1\cdot10^5$

The results of the representative determinations of the metals given in Table 2 indicate that satisfactory analytical values were obtained by using Metomega Chrome Blue BBL as indicator for complexometric titrations. Titrations of calcium, magnesium, manganese and zinc were carried out on cold. The titration of nickel required an elevated temperature (about 80° C). Because of the fact that this indicator is not very sensitive towards cadmium, use has been made of displacement reaction of Mn-EDTA to obtain an end point of high accuracy.

The experimental error calculated from the results of a large number of titrations was very small and amounts to half a drop of the titrant or even less which is the usual error in titrimetric procedures.

Owing to the high sensitivity of detection limits and the excellent contrast obtained, titrations can be easily performed in highly dilute solutions and 0.001 M EDTA solution can thus be used as a titrant with great success in locating the exact end point.

A special advantage of this indicator is that it produces a sharp colour change from wine red to pure blue when calcium is titrated with EDTA solution at p_H value 12—13. At this p_H accurate determinations of calcium with no interference of magnesium have been made on synthetic mixtures of both elements, and on blood serum (Table 3). A stepwise titration was then followed for the determination of magnesium. The results of analysis obtained showed good agreement between either the theoretical values or the values obtained when using eriochrome blue SE as indicator[3]. However this method has the advantage over erio SE, Patton and Reeder[6] and calcon[4] methods in the fact that titration

Table 2. *Determination of Cations*

mg of Metal			ml of 0.01 M EDTA solution		
present	found	error	calculated	found	error
		Cadmium			
1.439	1.428	0.011	1.28	1.27	0.01
2.271	2.248	0.023	2.02	2.00	0.02
3.979	3.979	—	3.54	3.54	—
5.171	5.144	0.027	4.60	4.59	0.01
6.880	6.891	0.011	6.12	6.13	0.01
8.521	8.498	0.023	7.58	7.56	0.02
		Calcium			
0.337	0.337	—	0.84	0.84	—
0.505	0.505	—	1.26	1.26	—
0.955	0.951	0.004	2.34	2.33	0.01
1.435	1.439	0.004	3.58	3.59	0.01
1.860	1.856	0.004	4.64	4.63	0.01
2.337	2.329	0.008	5.83	5.81	0.02
		Magnesium			
0.399	0.401	0.002	1.64	1.65	0.01
0.486	0.486	—	2.00	2.00	—
0.627	0.625	0.002	2.58	2.57	0.01
0.781	0.781	—	3.21	3.21	—
1.037	1.032	0.005	4.26	4.24	0.02
1.415	1.415	—	5.82	5.82	—
		Nickel			
0.833	0.839	0.006	1.42	1.43	0.01
1.173	1.173	—	2.00	2.00	—
1.679	1.684	0.005	2.86	2.87	0.01
1.761	1.772	0.011	3.00	3.02	0.02
2.841	2.846	0.005	4.84	4.85	0.01
3.146	3.146	—	5.36	5.36	—
		Manganese			
0.626	0.615	0.011	1.14	1.12	0.02
0.890	0.890	—	1.62	1.62	—
1.285	1.280	0.005	2.34	2.33	0.01
1.461	1.467	0.006	2.66	2.67	0.01
1.780	1.780	—	3.24	3.24	—
2.527	2.538	0.011	4.60	4.62	0.02
		Zinc			
0.811	0.811	—	1.24	1.24	—
1.465	1.478	0.013	2.24	2.26	0.02
2.785	2.772	0.013	4.26	4.24	0.02
3.622	3.622	—	5.54	5.54	—
4.237	4.224	0.013	6.48	6.46	0.02
6.079	6.085	0.006	8.90	8.91	0.01

of total calcium and magnesium is not required and all the estimation is carried on one sample. This is of great importance in the assay of biological materials. This indicator has the advantage over calcon and PATTON and REEDER indicator in the fact that the presence of magnesium ions

Table 3. *Titration of Calcium and Magnesium in Synthetic Mixtures*

Calcium			Magnesium		
taken mg	found mg	difference mg	taken mg	found mg	difference mg
0.220	0.224	0.004	0.245	0.247	0.002
0.373	0.377	0.004	0.399	0.397	0.002
0.401	0.401	—	0.486	0.482	0.004
0.509	0.505	0.004	0.158	0.158	—
1.062	1.070	0.008	0.618	0.613	0.005
1.776	1.772	0.004	0.486	0.490	0.004

Determination of Calcium and Magnesium in Blood Serum
Results of Calcium Estimations

Sample	Erio S. E. method mg Ca/100 ml serum	Metomega Chrome BBL method mg Ca/100 ml serum
1.	9.46	9.44, 9.47, 9.46
2.	9.98	9.95, 9.99, 10.00
3.	10.87	10.83, 10.92, 10.89
4.	10.44	10.46, 10.45, 10.48
5.	10.07	10.04, 10.06, 10.09
6.	10.12	10.16, 10.11, 10.14

Results of Magnesium Estimations

Sample	Erio T method mg Mg/100 ml serum	Metomega Chrome BBL method mg Mg/100 ml serum
1.	2.22	2.20, 2.19, 2.20
2.	2.36	2.35, 2.33, 2.38
3.	2.93	2.91, 2.95, 2.95
4.	3.01	3.04, 3.04, 3.00
5.	2.78	2.73, 2.72, 2.74
6.	3.46	3.44, 3.43, 3.41

are not required for the improvement of the end point. Again it has the advantage over erio SE in the fact that no screening agent is required to help in locating the exact end point. It also has the advantage over murexide which shows a gradual indefinite change in the presence of a reasonable quantity of magnesium, and has caused dissatisfaction[5].

Summary

Metomega Chrome Blue BBL was used as a metal indicator for the detection and titration of calcium, magnesium, manganese, nickel and manganese. A displacement reaction was described for the titration of

cadmium using Mn-EDTA. A stepwise titration was conducted for the direct titration of both calcium and magnesium in blood serum.

Fenugreek mucilage was used as a media for increasing the sensitivity limits of detection of barium, cadmium, cerous, calcium, copper, cobalt, magnesium, manganese, nickel, lead and zinc.

Acknowledgement. The authors wish to express their gratitude to Prof. Ali Hassan, head of the Nutrition Unit, National Research Centre for a sample of fenugreek mucilage and for suggesting its use in analytical purposes.

References

[1] Abd El Raheem, A. A.: Z. analyt. Chem. **167**, 98 (1959). — [2] Barnard, jr., A. J., W. C. Broad and H. Flaschka: Chemist-Analyst **45**, 86, 111 (1956); **46**, 18, 46, 76 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **160**, 143 (1958); **164**, 427 (1958). — [3] Flaschka, H., A. A. Abd El Raheem and F. Sadek: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **310**, 97 (1958); cf. Z. analyt. Chem. **167**, 142 (1959). — [4] Hildebrand, G. P., and Ch. N. Reilley: Analyt. Chemistry **29**, 258 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **158**, 284 (1957). — [5] Knight, A. G.: Chem. and Ind. **1951**, 1141. — [6] Patton, J., and W. Reeder: Analyt. Chemistry **28**, 1026 (1956); cf. Z. analyt. Chem. **155**, 354 (1957). — [7] Schwarzenbach, G., and W. Biedermann: Helv. chim. Acta **31**, 678 (1948). — [8] The Society of Dyers and Colourists: Colour Index, Vol. I, 1956, p. 1514.

Dr. A. A. Abd El Raheem, Public Health Laboratories, 19, Sharia El Scheikh Reyhan, Magles El Omma Post, Cairo (Egypt)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

Triphenylmethane Dyes as Oxidation-Reduction Indicators in Titrations with Cerium(IV) Perchlorate

By

V. Pandu Ranga Rao and G. Gopala Rao

(Received February 5, 1959)

The oxidation-reduction potential of the cerium(III)—cerium(IV) system depends on the nature of the acid medium and the concentration of the acid. According to Smith[2a], this potential has a value of 1.70 volts in normal perchloric acid and increases to 1.87 volts as the concentration of the acid is increased to 8 N. In normal nitric acid, the potential is 1.61 volts and falls to 1.56 volts when the acidity is increased to 8 N. Many of the common oxidation-reduction indicators cannot be used in titrations with cerium(IV) perchlorate ions. Ferroin, which has been recognised generally as a good indicator for titrations with cerium(IV) sulphate solutions, does not function satisfactorily in titrations with quadrivalent cerium ion in perchloric or nitric acid medium. Smith recommends the use of nitroferroin as an internal indicator for titrations with cerium(IV) perchlorate and cerium(IV) nitrate. Nitroferroin has

a transition potential of 1.25 volts, which is higher than that of ferroin by 0.11 volt.

We have now investigated the use of erioglaucine A, eriogreen B and xylene cyanol FF as internal indicators in the titration of iron(II), uranium(IV), molybdenum(V), vanadium(IV), arsenic(III), oxalic acid and hydroquinone with ceric ammonium nitrate in nitric acid and perchloric acid media. We have found that these dyes are quite suitable for titrations in perchloric acid media (1 to 4 N) but not in nitric acid media. The behaviour of these dyes with respect to titrations in nitric acid medium is very interesting specially in view of the fact that the dye is quite stable when dissolved in nitric acid. We have also observed that when a drop of a 0.05 N solution of ceric ammonium nitrate in nitric acid is added to a mixture of 0.5 ml of a 0.1% solution of the dye and 50 ml of 1 N nitric acid, the solution changes colour from yellow to blue which changes into a pink on addition of a second drop of the oxidant solution.

Experimental

Indicator Solution. A 0.1% aqueous solution of the triphenylmethane dye (erioglaucine A, eriogreen B or xylene cyanol FF) has been prepared. The solution is stable for several months. 0.5 ml of the solution has been found to be sufficient for 50 to 100 ml of the titration mixture. We have found that the indicator correction amounts to 0.1 ml of 0.01 M cerium(IV) salt solution, this amount being deducted from the titre value. For titrations with 0.1 N or 0.05 N cerium(IV) solution, the indicator correction is negligible. All the three dyes give an yellow colour in 1—4 N perchloric acid. With a slight excess of cerate solution, the yellow colour changes to orange red.

Cerium(IV)-Solution. An approximately 0.05 N solution of ceric ammonium nitrate in 1.0 N perchloric acid has been prepared and standardised against standard iron(II) solution made from A.R. iron wire.

Determination of Iron(II) with Ceric Ammonium Nitrate in Perchloric Acid Medium

We have made several titrations of iron(II) perchlorate and sulphate in perchloric acid solution with 0.05 N solution of ceric ammonium nitrate in perchloric acid, using erioglaucine as internal indicator. The titre values obtained closely agreed with those obtained when nitroferroin was used as the indicator or with those obtained in potentiometric titrations. We have observed that the titrations can be made with equal facility, even when the concentration of perchloric acid is varied within the limits, 0.5 to 4.0 N.

The indicator reactions involved in the titration have been found to be fast.

$$\text{Erioglaucine A} + Ce^{IV} \rightarrow \text{Erioglaucine A (ox)} + Ce^{III} \ldots\ldots \text{fast}$$

$$\text{Erioglaucine A (ox)} + Fe^{II} \rightarrow \text{Erioglaucine A} + Fe^{III} \ldots\ldots \text{fast.}$$

For this reason, these indicators afford the advantage that the titrations can be carried out with speed and accuracy and without the aid of catalysts. A selection of some typical results is given in Table 1.

Table 1

Iron(II) taken in millimoles (potentiometric)	Iron(II) found in millimoles with erioglaucine A as indicator
0.0500	0.0500
0.0750	0.0750
0.1000	0.1002
0.1500	0.1504
0.2500	0.2500
0.5000	0.4996
1.0000	0.9960
2.2000	2.1940

Similar results are obtained when eriogreen B and xylene cyanol FF are used as indicators.

Reverse Titrations. The triphenyl methane dye can also be used as an indicator in reverse titrations provided the indicator is added towards the close of the titration (about 0.5 ml from the end point). But if the indicator is present from the start, it has been found to be irreversibly oxidised.

Determination of Uranium(IV)

Our experiments have shown that erioglaucine A, eriogreen B and xylene cyanol FF function satisfactorily as inside indicators in the titration of uranium(IV) with a 0.05 N solution of ceric ammonium nitrate in perchloric acid. In a detailed study of the indicator reactions, it has been observed that the orange red colour of the oxidised indicator is rapidly discharged by the addition of uranium(IV). We have found that accurate titrations can be made in perchloric acid of strength varying from 0.5 N to 4 N. We have also observed that the triphenyl methane dyes can be used satisfactorily even in the titration of 0.01 N uranium(IV) solution with 0.01 N ceric ammonium nitrate solution in perchloric acid. The indicator correction has been found to be the same as in the titrations of iron(II). Some representative results are given in Table 2.

Table 2

Amount of uranium(IV) taken in millimoles	Amount of uranium(IV) found in millimoles
0.0250	0.0250
0.0500	0.0498
0.0750	0.0748
0.1000	0.1002
0.2500	0.2492
0.5000	0.4990

Determination of Vanadium(IV)

We observed that a perchloric acid solution of vanadium(IV) containing erioglaucine A changes its colour to orange red as soon as the first drop of perchloratocerate is added and this colour of the oxidised indicator persists for more than a minute. This can be either due to the reaction between vanadium(IV) and cerium(IV) being very slow or due to the reaction between vanadium(IV) and the oxidised indicator being slow. The first possibility is to be ruled out in view of the work of

Smith and Getz[2b] who carried out the potentiometric determination of a mixture of ferrous and vanadyl perchlorate in 8 N perchloric acid when two distinct potential breaks were observed corresponding to the oxidation of iron(II) and vanadium(IV). From their experiments it may be concluded that even when the vanadate-vanadyl system has a high potential of 1.23 volts, it reacts almost readily with cerium(IV) perchlorate. We are therefore left only with the second possibility, that the oxidised indicator-vanadium(IV) reaction is very slow. This behaviour of erioglaucine A now observed by us is somewhat similar to the behaviour of nitroferroin noticed by Furness[1] during the titration of vanadium(IV) with potassium permanganate. He observed that the colour change of nitroferroin towards the end occurs prematurely and that if accurate results are desired, one has to wait for nearly five minutes (till the colour of ferroin is completely restored) before another drop of permanganate is added. But it has now been observed by us that with the triphenyl methane dyes as indicators, the determination of vanadium(IV) with ceric ammonium nitrate in perchloric acid is not possible even with a slow titration. Even at higher temperatures (60—80° C) we found that the titrations are not possible.

Determination of Molybdenum(V)

The behaviour of triphenylmethane dyes as indicators in the titration of molybdenum(V) with ceric ammonium nitrate in perchloric acid medium is somewhat similar to that observed in the titration of vanadium(IV). So the determination of molybdenum(V) has not been found possible with these indicators.

Determination of Arsenious Acid

Ceric ammonium nitrate in perchloric acid reacts only very slowly with arsenic(III) acidified with perchloric acid. The light yellow colour imparted by the addition of a drop of the cerate solution lasts for a long time. However, this colour is instantaneously discharged on the addition of a drop of 0.1% solution of osmium tetroxide. We have found that osmium tetroxide also catalyses the reaction between arsenic(III) and the oxidised form of erioglaucine A, which has also been observed to be very slow in the absence of the catalyst.

We have carried out a number of titrations of arsenic(III) in 0.5 N to 1 N perchloric acid with ceric ammonium nitrate in perchloric acid, using one drop of 0.1% osmium tetroxide as a catalyst and with erioglaucine A as indicator. Our results show that the method is accurate if the titration is carried out slowly towards the end. The orange red colour of the oxidised indicator is obtained somewhat prematurely if the titration is carried out rapidly. Hence, the need to wait for at least one minute after the addition of each drop of the cerium(IV) solution towards

the close of the titration. After the end point is reached, the colour of the oxidised indicator is stable even for five minutes. If the acid concentration is more than 1 N with respect to perchloric acid, the reaction between the oxidised indicator and arsenic(III) is very slow even in the presence of the osmium tetroxide catalyst. The titration is not possible in 2.0 N perchloric acid medium. We have observed that the characteristic orange red colour of the indicator is not obtained in 3—4 N acid solutions. We have also observed that the titration is not possible even in 1.0 N perchloric acid medium, if the amount of arsenic(III) exceeds 0.25 millimoles.

Determination of Oxalate

The three triphenyl methane dyes used in these experiments work satisfactorily as redox indicators for the titration of oxalate with cerium(IV) in 0.5 to 4 N perchloric acid medium in the cold. These dyes are found to work reversibly in this titration, the end point is quite sharp although it is observed that the orange red colour obtained at the point is not as intense as in the titration of ferrous iron. It may be necessary to add some more of the indicator towards the close of the titration. The indicator may be added towards the end of the titration to avoid this difficulty. This is necessary especially when working with large concentrations of oxalate. The titrations are satisfactory when one is titrating up to 10 ml of 0.05 N oxalic acid in a total volume of 50 to 100 ml. Some typical results are presented in Table 3.

Table 3

Amount of oxalate taken in millimoles	Amount of oxalate found in millimoles
0.0400	0.0400
0.0800	0.0800
0.1200	0.1198
0.2000	0.1996
0.2500	0.2496

Table 4

Amount of hydroquinone taken in millimoles	Amount of hydroquinone found in millimoles
0.0220	0.0220
0.0440	0.0440
0.0880	0.0878
0.1100	0.1096
0.2200	0.2192
0.4400	0.4390

Determination of Hydroquinone

We have also found that erioglaucine A or eriogreen B or xylene cyanol FF can be used satisfactorily in the titration of hydroquinone with ceric ammonium nitrate in perchloric acid medium. They indicate the equivalence point sharply and accurately. Some typical results are given in Table 4.

Summary

1. It has been shown that erioglaucine A, eriogreen B and xylene cyanol FF function excellently as internal indicators in the titration of iron(II), uranium(IV), oxalic acid and hydroquinone by ceric ammonium

nitrate in 0.5—4 N perchloric acid medium. The titrations can be done with the normal speed, the dyes indicating the equivalence point sharply and accurately. The indicator reactions involved in the titrations have been found to be reversible. 0.5 ml of a 0.1% aqueous solution of the dye is sufficient for 50—100 ml of the titration mixture. The dye which has an yellow colour in acid solution turns to an orange red sharply on the addition of a slight excess of the cerium(IV) salt solution. The indicator correction is practically negligible with 0.1 N or 0.05 N solutions of the cerium salt. The indicator correction amounts to 0.1 ml of 0.01 N cerium(IV) salt solution. These dyes do not function satisfactorily in the titration of vanadium(IV) and molybdenum(V) with ceric ammonium nitrate in perchloric acid medium.

2. The use of triphenyl methane dyes as redox indicators in titrations with cerium(IV) perchlorate is a great convenience, because the other two indicators available for the purpose, nitroferroin and ruthenium-dipyridyl, are costly.

One of us, Dr. V. Pandu Ranga Rao, D.Sc., desires to express his grateful thanks to the Ministry of Education, Government of India for the award of a National Research Fellowship.

References

[1] Furness, W.: Analyst **75**, 2 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **132**, 126 (1951). — [2] Smith, G. F.: Cerate Oxidimetry, G. Frederick Smith Chem. Co., 1942; a) p. 22; b) p. 26.

Prof. G. Gopala Rao, D. Sc., Head of the Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair, India

A new Volumetric Method for the Determination of Molybdenum(VI)

Use of Hydrazine Sulphate as Reductant

By

G. Gopala Rao and **M. Suryanarayana**

(Received February 5, 1959)

The oxidimetric methods for the determination of molybdenum(VI) involve reduction either to the trivalent state or to the pentavalent state and subsequent titration with a standard solution of a suitable oxidising agent. If the reduction is carried to the trivalent state the reduced solution must be protected from air, because molybdenum(III) is very susceptible to atmospheric oxidation. For reduction were used zinc,

cadmium or lead amalgam, the reduced solution being titrated with potassium dichromate, iodate, permanganate or ceric sulphate. Numerous examples are given in the literature. Methods based on reduction to molybdenum(V) are presumably more convenient because of the stability of molybdenum(V) in air; but it is seen from a study of literature, that the methods now available for the reduction of molybdenum(VI) to molybdenum(V) are neither convenient nor specific. Hence, we have now investigated the use of several reducing agents for achieving the quantitative reduction of molybdenum(VI) to molybdenum(V) and found hydrazine sulphate to be very convenient for the purpose. We have found that molybdenum(VI) is quantitatively reduced to molybdenum(V) by heating on the boiling water bath with an excess of hydrazine sulphate in 1—2 N hydrochloric acid medium for ten to fifteen min. The resulting molybdenum(V) can be accurately titrated with a standard solution of sodium vanadate or ceric sulphate, using N-phenyl anthranilic acid or diphenyl benzidine as internal indicator, under conditions specified by Gopala Rao and Suryanarayana[4] in a previous communication. Control experiments have shown us that potassium permanganate or potassium dichromate cannot be used for the titration of molybdenum(V) because of the interference of excess hydrazine through an induced reaction. Hydrazine does not interfere in the titration of molybdenum(V) with ceric sulphate or sodium vanadate up to 0.6 to 0.7 millimoles for 50 ml of the titration mixture.

Experimental

As the reduction of molybdenum(VI) by hydrazine has been found to be slow at the room temperature (28° C) it has been studied in some detail at the temperature of the boiling water bath.

Table 1

5.0 ml of molybdate solution + X ml hydrochloric acid (4 N) + 5.0 ml one percent hydrazine sulphate solution + water to make up the total volume to 25 ml. Millimoles of molybdenum (VI) salt taken = 0.2110. Temperature = 98° C

Acidity	Millimoles of Mo^{VI} reduced by heating for				
	1 min	$2^1/_2$ min	5 min	10 min	15 min
0.5 N	0.1382	0.2029	0.2094	0.2114	0.2114
1.0 N	0.1360	0.2110	0.2110	0.2110	0.2110
1.5 N	0.1339	0.2051	0.2114	0.2112	0.2110
2.0 N	0.1317	0.1900	0.2113	0.2110	0.2111
3.0 N	0.1166	0.1878	0.2072	0.2112	0.2110
4.0 N	0.0799	0.1598	0.1965	0.2051	0.2094

Table 1 gives the results of the experiments carried out to ascertain the progress of the reaction under varying hydrochloric acid concentrations.

From the above results, it is seen that 1. the speed of reduction is satisfactory in 0.5 to 2.0 N hydrochloric acid, but decreases appreciably with a further increase in acid concentration. 2. The reduction of molybdenum(VI) is completed on heating with excess of hydrazine sulphate for 10 to 15 min on the water bath (98°C.). 3. There is no risk of reduction of molybdenum(VI) to molybdenum(III) under any conditions.

Influence of Concentration of Hydrazine Sulphate

In order to ascertain the relative excess concentration of hydrazine sulphate that has to be used, we have made experiments in about 1 M hydrochloric acid medium. The results are given in Table 2.

Table 2

6.0 ml of hydrochloric acid (4 N) + 5.0 ml molybdate solution + X ml hydrazine sulphate (0.077 millimols per ml) + water to make up the total volume to 25 ml. Heated on boiling water bath for different time intervals

Millimoles of Mo^{VI} taken	Millimoles of reductant added	Millimoles of Mo^{VI} reduced		
		5 min	10 min	15 min
0.2110	0.154	0.1986	0.2094	0.2116
0.2110	0.231	0.2116	0.2110	0.2110
0.2110	0.308	0.2110	0.2112	0.2111
0.2110	0.385	0.2114	0.2112	0.2110
0.4220	0.154	0.3865	0.4148	0.4210
0.4220	0.231	0.4161	0.4222	0.4228
0.4220	0.308	0.4222	0.4228	0.4222
0.4220	0.385	0.4222	0.4220	0.4228

The results in Table 2 indicate that there is a slight increase in the speed of reduction with an increase in the concentration of hydrazine. When the molar concentration of hydrazine sulphate is about equal to that of molybdenum(VI), the reduction is complete in 5 min. If it is about half that of molybdenum(VI), the reduction is complete in 15 min.

Effect of Sulphuric Acid

Our experiments have shown, that the speed of reduction of molybdenum(VI) by hydrazine sulphate is very much less in sulphuric acid than in hydrochloric acid medium; even when using a large excess of hydrazine sulphate, the reduction was found to proceed only to the extent of 80%.

Reagents

1. Molybdenum(VI) Solution: An approximately 0.04 M solution of ammonium molybdate (guaranteed reagent E. Merck) was prepared by weighing the required quantity of the salt and dissolving in one liter of solution. The solution was standardised gravimetrically by the oxinate method.

2. A one percent solution of hydrazine sulphate (guaranteed reagent, E. Merck) was prepared and used as reductant in the following experiments.

Recommended Procedure

An aliquot of the molybdenum(VI) solution is heated in a conical flask with an excess of 1% hydrazine sulphate solution (1:1) in 1—2 M hydrochloric acid for 10 min on a water bath. The mixture is then cooled and titrated with a standard solution of sodium vanadate or ceric sulphate as per details given below.

I. Titration with sodium vanadate solution: a) The reduced solution is treated with enough sulphuric acid to give an overall acidity of about 8 N and titrated with a standard solution of sodium vanadate, using two drops of 0.1 per cent solution of N-phenyl anthranilic acid as indicator. The end point is indicated by a pink color. We have observed that the pink color is more stable in sulphuric acid than in hydrochloric acid medium. — b) Alternately, the reduced solution is treated with enough 6 N hydrochloric acid to give an overall acidity of 4 N and titrated with a standard solution of sodium vanadate, using 0.5 ml of 0.1 per cent solution of diphenyl benzidine as indicator. Before the titration, it is necessary to add 5 ml of syrupy phosphoric acid and 1 ml of 1.0 M oxalic acid solution to catalyse the attainment of a sharp end point.

Table 3

Millimoles of Mo^{IV} taken	Millimoles of Mo^{VI} found
0.1056	0.1058
0.2116	0.2118
0.2532	0.2536
0.2954	0.2956
0.3364	0.3368
0.3798	0.3802
0.4220	0.4220

II. Titration with ceric sulphate solution: a) The reduced molybdenum solution is treated with enough 6 N hydrochloric acid to give an overall acidity of 4 N; then 5 ml of syrupy phosphoric acid is added followed by 0.5 ml of 0.1 per cent diphenyl benzidine solution. The mixture is titrated with 0.05 N ceric sulphate solution until a blue violet color appears. — b) Alternately, the titration of molybdenum(V) can be made with ceric sulphate in 3 N hydrochloric acid using ferroin as indicator. 5 ml of syrupy phosphoric acid is to be added for 50 ml of the reaction mixture to improve the sharpness of the end point.

Results: Some typical results of several determinations of molybdenum(VI) by the new method are given in Table 3.

Discussion

From the results in Table 3, it will be seen that the new method now developed is very precise, rapid and much more convenient than any of the existing methods for the determination of molybdenum(VI). We believe that we are the first to propose the use of hydrazine sulphate for the quantitative reduction of molybdenum(VI) with a view to its volumetric determination. Hydrazine sulphate has been used in the past as a reductant in the determination of platinum(VI) by Jannasch and Stephan[3], mercury(II) by Jannasch and Bettges[2], by Ebler[1] and by Sloviter, McNabb and Wagner[6], in the determination of selenium(IV) by Strecker and Schartow[7], and by Suseela[8] and for the assay of arsenic(V) and (III) by Schulek and von Villecz[5].

Summary

A new volumetric method has been developed for the determination of molybdenum(VI). The method consists in the reduction of molybdenum(VI) by heating with a slight excess of hydrazine sulphate in

1 to 2 M hydrochloric acid medium for ten minutes on a water bath. The mixture is cooled and the molybdenum(V) obtained determined by titration with a standard solution of ceric sulphate at an overall acidity of 4 N hydrochloric acid, using diphenyl benzidine as indicator and adding 5 ml of syrupy phosphoric acid for 50 ml of the mixture. Alternately the molybdenum(V) can be titrated with a standard solution of ceric sulphate at an overall acidity of 3 N hydrochloric acid using ferroin as indicator and adding 5 ml of syrupy phosphoric acid for 50 ml of the titration mixture. The molybdenum(V) can also be titrated with a standard solution of sodium vanadate in 8 N sulphuric acid medium, using N-phenyl anthranilic acid as indicator. Alternately, the titration with sodium vanadate can be made with diphenyl benzidine as indicator in 4 N acid medium, adding 5 ml of syrupy phosphoric acid and 1 ml of 1.0 M oxalic acid to catalyse the indicator action. The method now proposed is much more convenient than the methods currently available. It is simple because it does not require any costly chemicals or complicated apparatus. Furthermore, it has the advantages of great rapidity and excellent precision.

Acknowledgement. One of us (Dr. M. Suryanarayana) desires to express his grateful thanks to the Ministry of Education, Government of India, for the award of a Research Scholarship which enabled him to participate in this work.

References

[1] Ebler, E.: Z. anorg. allg. Chem. **47**, 377 (1906); cf. Z. analyt. Chem. **46**, 441 (1907). — [2] Jannasch, P., u. W. Bettges: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2219 (1904). — [3] Jannasch, P., u. C. Stephan: Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1980 (1904). — Rao, G. Gopala, and M. Suryanarayana: Z. analyt. Chem. in press. — [5] Schulek, E., u. P. von Villecz: Z. analyt. Chem. **76**, 81 (1929). — [6] Sloviter, H. A., W. M. McNabb u. E. C. Wagner: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **13**, 890 (1941). — [7] Strecker, W., u. L. Schartow: Z. analyt. Chem. **64**, 218 (1924). — [8] Suseela, B.: Z. analyt. Chem. **147**, 13 (1955).

Prof. G. Gopala Rao, D. Sc., Head of the Chemistry Department,
Andhra University, Waltair (India)

Aus der Versuchsanstalt der Fried. Krupp WIDIA-Fabrik, Essen

Die Bestimmung kleiner Wassergehalte in Aceton und ihre Entfernung

Von
K. Jordan und W. R. Fischer

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 16. Februar 1959)

1. Die Bestimmung kleiner Wassergehalte in Aceton

Für die Bestimmung von Wasser in organischen Flüssigkeiten liegen zahlreiche Verfahren vor. Auf eine eingehende Literaturzusammenstellung kann verzichtet werden, da umfangreiche zusammenfassende Veröffentlichungen[4–6,9] hierüber in den letzten Jahren erschienen sind. Zur Anwendung auf Aceton sind von den zahlreichen auf chemischen Umsetzungen beruhenden Methoden nach den Angaben der Autoren nur wenige brauchbar, da die verwendeten Reagentien auch mit Aceton reagieren.

Die Angabe von Dietrich u. Conrad[2], daß die Reaktion

$$Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3 \qquad (I)$$

zur Bestimmung von Wasser in Aceton ausgenutzt werden könne, können wir nicht bestätigen. Wir stellen fest, daß der Umsatz des Wassers mit Magnesiumnitrid nicht annähernd quantitativ abläuft und infolgedessen zu wenig Wasser gefunden wird. Wird das Magnesiumnitrid durch Calciumnitrid ersetzt, so nähern sich die gefundenen Gehalte an Wasser den gegebenen, liegen jedoch immer noch etwas zu tief. Außerdem streuen die Werte stark und sind schlecht reproduzierbar.

a) Das Acetylchloridverfahren

Wir fanden schließlich in der Methode von Smith u. Bryant[12] ein Verfahren, das besonders zur Bestimmung kleiner Wassermengen geeignet ist. Hierbei wird das Wasser mit Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin gemäß der Reaktionsgleichung

$$C_5H_5N\langle^{COCH_3}_{Cl} + H_2O = C_5H_5N\langle^{H}_{Cl} + CH_3COOH \qquad (II)$$

umgesetzt, wobei für jedes Mol Wasser 2 Mole zweier titrierbarer Säuren entstehen. Nach Angaben der Autoren stören nur Ameisensäure, die sich nach Zugabe des Reagenses unter Bildung von Kohlenmonoxyd zersetzt,

größere Mengen von Aldehyden und niederen Alkoholen (besonders Methanol), gewisse Amine und leicht hydrolysierbare Substanzen. Im Verlauf der Arbeit erwiesen sich allerdings kleine Abänderungen der Originalvorschrift als zweckmäßig. Es ergab sich daraus folgende Arbeitsweise:

10 ml einer 1,5 m Acetylchloridlösung (p.a.) in Toluol werden mit einer Tauchpipette in einen 300 ml-Erlenmeyer-Kolben mit Schliffstopfen pipettiert. Das Toluol (p.a.) ist vorher über Natrium sorgfältig zu trocknen und bei Bedarf in eine vollkommen trockene Flasche abzufiltrieren. Der Erlenmeyer-Kolben mit der Acetylchloridlösung wird etwa 1 min lang mit Eis gekühlt, bevor man 2 ml Pyridin (reinst), das über Ätzkali aufbewahrt und bei Bedarf in eine trockene Flasche filtriert worden ist, mittels Tauchpipette unter Schütteln zusetzt. Es entsteht ein dünner Brei von Acetylpyridiniumchlorid, dem man mit Hilfe einer Tauchpipette von der zu untersuchenden Probe so viel zusetzt, daß für jedes umgesetzte Mol Wasser ein Überschuß von mindestens $^1/_2$ Mol Acetylchlorid vorhanden ist, d.h. es können maximal 0,01 Mol — 180 mg H_2O umgesetzt werden, andernfalls werden Minderbefunde erzielt. Zweckmäßig pipettiert man je nach der Menge Wasser 20 oder 10 ml Aceton ab. Bei 50 ml ist der Endpunkt der nachfolgenden Titration nicht mehr scharf genug. Die Mischung wird kräftig durchgeschüttelt und 3 min bei Raumtemperatur stehengelassen. Alsdann beseitigt man den Überschuß an Acetylchlorid durch Zusatz von absolutem Äthylalkohol. Methylalkohol ist nicht so geeignet, da der mit dem überschüssigen Acetylchlorid gebildete Essigsäuremethylester bei der nachfolgenden Titration schon merklich hydrolysiert wird. Der Äthylalkohol kann denaturiert, muß aber absolut wasserfrei sein. Man trocknet ihn vorher dadurch, daß man ihn 2—3 Std am Rückflußkühler über Calciumcarbid kocht und dann zu $^2/_3$ abdestilliert. Der Zusatz des Alkohols geschieht in zwei Anteilen. Zunächst wird 1 ml mittels Tauchpipette unter energischem Schütteln zugegeben; dabei wird die Hauptmenge des Reagenses unter Bildung von Essigsäureäthylester zersetzt. Nach 5 min (nicht früher) setzt man weitere 25 ml Alkohol mittels Tauchpipette zu, wodurch das Acetylpyridiniumchlorid quantitativ beseitigt und die Lösung zur Titration homogenisiert wird. Das Titrieren erfolgt nach weiterem 10 min langem Stehen bei Raumtemperatur mit 0,5 n Natronlauge unter Verwendung von 4—6 Tropfen einer alkoholischen, etwa 3%igen Phenolphthaleinlösung. Wird eine schwächere Phenolphthaleinlösung benutzt, so ist der Umschlag nach unseren Erfahrungen nicht gut zu erkennen. Zum Schluß wird noch eine Leerbestimmung unter gleichen Bedingungen durchgeführt.

Das Ergebnis wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\frac{(a-b)\ 0{,}5 \cdot 18{,}016}{1000} \cdot \frac{100}{c} = \frac{(a-b)\ 0{,}9008}{c} - x$$

wobei a die Menge an verbrauchter 0,5 n Natronlauge in Millilitern, b die für die Leerbestimmung verbrauchte Menge in Millilitern, c die zur Prüfung angewendete Acetonmenge in Millilitern und x den Wassergehalt in Volumenprozenten bedeuten.

Für die Berechnung des Ergebnisses ist zu beachten, daß der Überschuß des Acetylchlorids durch Zusatz von Alkohol zu Essigsäureäthylester und Salzsäure umgesetzt wird. Es wird also stets die gleiche Menge Salzsäure gebildet und mit Natronlauge titriert, gleichgültig ob Wasser zugegen ist oder nicht. Bei Gegenwart von Wasser wird aber der dieser Wassermenge äquivalente Teil des Acetylchlorids zu Essigsäure umgesetzt. Dieser Teil wird nicht durch Alkohol verestert und verbraucht deshalb bei der Titration zusätzlich Natronlauge. Die bei der Umsetzung entstehende Salzsäuremenge ist also in ihrer Gesamtheit sowohl in der

Zahl a als auch in b enthalten. Die Differenz $(a - b)$ entspricht einzig und allein der freigewordenen Essigsäure, so daß für die Berechnung des Ergebnisses nur *ein* H^+-Äquivalent für jedes Mol Wasser anzusetzen ist.

Die geringste nach diesem Verfahren titrierbare Wassermenge beträgt nach Smith u. Bryant[12] 2 mg (0,002 ml), bei Anwendung von 20 ml Aceton also 0,01 Vol-%. Die obere Grenze des bestimmbaren Wassergehaltes liegt bei 1,8 Vol-%, wenn 10 ml Aceton verwendet werden.

Das Verfahren ist an reinem Aceton (DAB 6), das nach der im 2. Teil (siehe S. 188) beschriebenen Arbeitsweise wasserfrei gemacht worden ist und dem man genau definierte Mengen Wasser zugesetzt hat, überprüft worden. In Tab. 1 sind einige Beleganalysen angegeben. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der Einzelwerte mit den gegebenen Wassergehalten auf etwa $\pm 0{,}02$ Vol-% (absolut) genau. Die Mittelwerte weichen nur um $\pm 0{,}01$ Vol-% (absolut) von den Sollwerten ab.

Tabelle 1. *Beleganalysen für das Acetylchloridverfahren, vorgelegt Aceton, rein (DAB 6), mit verschiedenen Wassergehalten*

Gegeben Vol-% H_2O	Gefunden Vol-% H_2O		Gegeben Vol-% H_2O	Gefunden Vol-% H_2O	
	Einzelwerte	Mittelwerte		Einzelwerte	Mittelwerte
0,125	0,12		0,50	0,52	
0,125	0,13	0,125	0,50	0,49	0,49
0,125	0,125		0,50	0,47	
0,25	0,26	0,26	0,75	0,72	0,74
0,25	0,26		0,75	0,75	

Bei der Analyse von technischem Aceton traten Schwierigkeiten auf, über die auf Seite 186/7 im Anschluß an die Beschreibung des Mischungsverfahrens berichtet wird.

b) Das Mischungsverfahren

Die im letzten Abschnitt erwähnten Fehlermöglichkeiten und die mit der Herstellung der absolut wasserfreien Reagentien verbundenen Umstände veranlaßten uns, nach einer einfacheren und zugleich schneller ausführbaren Methode zu suchen. In der Messung der kritischen Lösungs- bzw. Entmischungstemperatur eines Aceton-Petroleum-Gemisches bot sich hierzu eine Möglichkeit.

Crismer[1] ermittelte bereits 1904 den Wassergehalt in Alkohol durch Messung der Löslichkeit von Wasser in einem Alkohol-Petroleum-Gemisch. Kennt man die Temperaturabhängigkeit dieser Löslichkeit, so ist es umgekehrt möglich, aus der Entmischungstemperatur einer Lösung von Wasser in Alkohol-Petroleum, die sich ja in einer Trübung der Flüssigkeit bemerkbar macht, den Wassergehalt der Mischung zu bestimmen. Später wurde das Verfahren auch von einer Reihe anderer Autoren[3,7,10,11] als Grundlage von Wasserbestimmungsmethoden verwendet. Ob es auch

auf Aceton anwendbar ist, war bisher nicht bekannt. Wir entschlossen uns daher, diese Frage durch eigene Versuche zu klären.

Die Versuchsanordnung ist sehr einfach. Wir sind im wesentlichen dem Vorschlag von LAMBRIS[7] gefolgt. Das von ihm benutzte Untersuchungsgefäß ist in Abb. 1 dargestellt. Es besteht aus einem etwa 150 mm langen Reagensrohr von etwa 30 mm Durchmesser. Durch die mittels Normalschliffes eingesetzte Verschlußkappe wird ein ebenfalls eingeschliffenes Thermometer mit Zehntelgradteilung und einer Skala von -10 bis $+50°$ C hindurchgeführt. Daneben ist ein kurzes Glasrohr eingeschmolzen als Führung für einen aus Kupferdraht (oder Nickel) gefertigten Rührer. Zwecks besseren Wärmeschutzes ist das Reaktionsgefäß noch von einem weiteren Glasgefäß umgeben. Mit Hilfe dieses Gefäßes wird nun die Löslichkeit des Wassers in einem zu gleichen Teilen aus Aceton und Petroleum bestehenden Gemisch bei den verschiedenen Temperaturen ermittelt. Das geschieht nach dem folgenden Arbeitsverfahren:

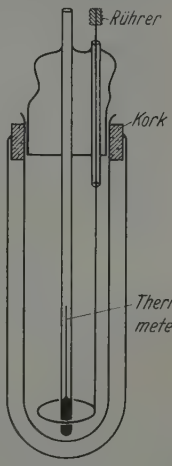


Abb. 1. Wasserbestimmungsapparat für die Methode der kritischen Mischungstemperatur nach LAMBRIS

Absolut wasserfreies Aceton, das nach dem im zweiten Teil dieser Arbeit beschriebenen Verfahren hergestellt wird, wird in einem bestimmten Verhältnis mit Wasser gemischt. Von dieser Mischung werden 20 ml zusammen mit 20 ml Petroleum in das Prüfgefäß eingefüllt. Bei langsamer Erwärmung durch Eintauchen in warmes Wasser und unter kräftigem Rühren wird die zunächst trübe Mischung beobachtet, bis sie klar wird. Bei dieser Temperatur, die genau erfaßt werden muß, hat die Löslichkeit des Wassers im Aceton-Petroleumgemisch gerade den Wert der vorher willkürlich gewählten Wasserkonzentration.

In dieser Weise werden der Reihe nach die einzelnen Punkte der Löslichkeitskurve aufgenommen. Der Verlauf der Kurve hängt von der Art des verwandten Petroleums ab, d. h. von dem Mengenverhältnis der verschiedenen Kohlenwasserstoffe, aus denen es besteht. Man muß deshalb bei Verwendung einer neuen Petroleumlieferung die Löslichkeitskurve stets neu aufstellen, wird also gut daran tun, sich vor der Eichung eine genügend große Menge zu beschaffen. Eine solche Kurve ist in den Abb. 2 u. 3 dargestellt. Bis zu etwa 1,75 Vol-% Wasser zeigt sie einen fast geradlinigen Verlauf, oberhalb 1,75 Vol-% biegt sie nach oben ab. Wie man sieht, liegt die Temperatur, bei der die Aufhellung eintritt, bei kleinen Wassergehalten unter der Zimmertemperatur. Für solche Messungen empfiehlt sich, die Mischung zunächst unter den Trübungspunkt notfalls durch Eintauchen in eine Kältemischung abzukühlen, und dann bei steigender Temperatur zu beobachten. Die Aufhellung der Lösung läßt sich nämlich sicherer erfassen als die Trübung. Zur genaueren Definition des Begriffes „Aufhellung" ist zu empfehlen, auf der dem Beobachter gegenüberliegenden Seite des Mischungsgefäßes außen einen mattgeätzten Längsstreifen anzubringen oder einen Streifen Seidenpapier. Sobald dieser gerade sichtbar wird, liest man die Temperatur ab. Nach kurzer Übung ist man in der Lage, diesen Punkt auf 0,1° genau zu bestimmen. 0,1° entspricht einer Differenz im Wassergehalt von ungefähr 0,01 Vol-%.

Bei der Untersuchung eines Acetons mit unbekanntem Wassergehalt geht man genauso vor wie bei der Aufstellung der Löslichkeitskurve. Das Abmessen des Acetons und des Petroleums (je 20 ml) hat stets mit genau geeichten Tauchpipetten

zu erfolgen. Beide Lösungen sollen beim Abpipettieren gleiche Temperaturen haben, was unschwer durch Stehenlassen am gleichen Ort erreicht wird. Mittels der abgelesenen Aufhellungstemperatur läßt sich aus der Löslichkeitskurve der gesuchte Wassergehalt entnehmen.

Die Beleganalysen in Tab. 2 lassen erkennen, daß das Mischungsverfahren dem Acetylchloridverfahren in der Genauigkeit mindestens gleichwertig, wenn nicht gar überlegen ist. Die Genauigkeit dürfte etwa $\pm$ 0,01 Vol-% (absolut) betragen. Ein Vergleich der beiden Verfahren wird in Tab. 3 gegeben. Die gute Übereinstimmung beweist die Brauchbarkeit des Mischnugsverfahrens. Wie wichtig es ist, beim Abmessen das vorgeschriebene Volumen von 20 ml genau einzuhalten, geht aus Tab. 4 hervor.

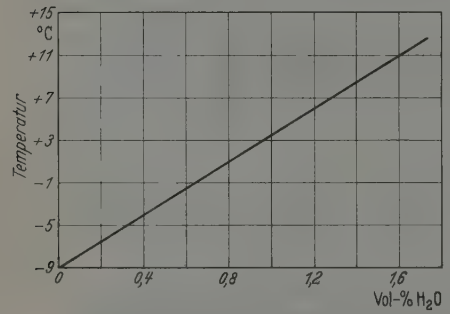


Abb. 2. Eichkurve für die H_2O-Bestimmung in Aceton nach dem Mischungsverfahren für Gehalte unter 1,75 Vol-%

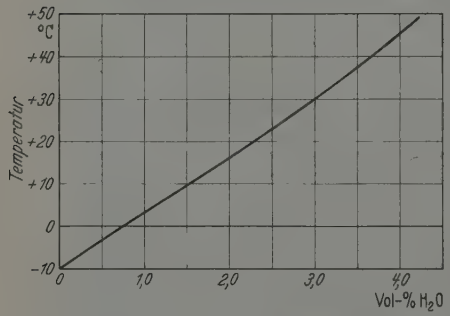


Abb. 3. Eichkurve für die H_2O-Bestimmung in Aceton nach dem Mischungsverfahren für Gehalte bis 4 Vol-%

Eine solche Verschiebung des Mischungsverhältnisses, so befürchteten wir anfangs, könnte bei den höheren Temperaturen vielleicht durch Verdampfung von Aceton eintreten. Daß dies nicht der Fall ist, konnten wir daran erkennen, daß eine Mischung von 20 ml Aceton mit 3,25 Vol-% Wasser und 20 ml Petroleum auch nach 10 min langem Verweilen bei 45° C, der höchsten Temperatur unserer Messungen, keine Änderung des Aufhellungspunktes zeigte.

Auch für diese Untersuchungen wurde stets reines Aceton (DAB 6) verwendet. Bei der Prüfung von technischem Aceton ergaben sich unerwartete Schwierigkeiten.

Beim Acetylchloridverfahren bekamen wir überraschenderweise verschiedene Werte, je nachdem ob wir 10 oder 20 ml Aceton zur Prüfung verwandten. Im ersten Fall ergaben sich 0,75 Vol-% Wasser, im zweiten 0,57 Vol-%. Eine Entscheidung zwischen beiden Werten brachte das Mischungsverfahren mit 0,56 Vol-%. Der Fehler bei dem Acetylchlorid-

verfahren könnte auf den Gehalt an Aldehyd zurückzuführen sein, der mit ammoniakalischer Silbernitratlösung deutlich nachzuweisen war. Nach SMITH u. BRYANT[12] stört die Anwesenheit von Aldehyden die Reaktion und täuscht einen höheren Wassergehalt vor. Warum in 20 ml

Tabelle 2
Beleganalysen für das Mischungsverfahren, vorgelegt Aceton, rein (DAB6) mit verschiedenen Wassergehalten

Gegeben Vol-% H_2O	Gefunden Vol-% H_2O	Gegeben Vol-% H_2O	Gefunden Vol-% H_2O
0,00	0,00	0,76	0,75
0,13	0,13	1,25	1,23
0,26	0,26	1,76	1,75
0,26	0,26	1,76	1,76
0,76	0,75		

Tabelle 3
Vergleich zwischen Acetylchlorid- und Mischungsverfahren

Acetylchloridverfahren Vol-% H_2O	Mischungsverfahren Vol-% H_2O
0,03	0,03
0,16	0,17
0,21	0,20
0,26	0,26

dieser höhere Gehalt nicht gefunden wurde, vermochten wir nicht zu klären. Nach mehrtägigem Trocknen mit wasserfreiem $CaCl_2$, wobei allerdings der Wassergehalt auf 0,15 Vol-% sinkt, gab das Acetylchloridverfahren bei 10 wie bei 20 ml den gleichen Wert. Dieser wurde auch in reinem Aceton, das in gleicher Weise getrocknet war, gefunden. Anscheinend werden die Aldehyde durch Calciumchlorid gebunden und so einer Reaktion mit Acetylchlorid entzogen.

Tabelle 4
Einfluß des Verhältnisses von Aceton zu Petroleum beim Mischungsverfahren

Mischungsverhältnis	Mischungstemperatur °C	Vol-% H_2O
19 ml Aceton mit 0,26 Vol-% H_2O + 20 ml Petroleum	— 5,8	0,24
20 ml Aceton mit 0,26 Vol-% H_2O + 20 ml Petroleum	— 5,6	0,26
21 ml Aceton mit 0,26 Vol-% H_2O + 20 ml Petroleum	— 5,4	0,28
19 ml Aceton mit 3,25 Vol-% H_2O + 20 ml Petroleum	+ 34,8	3,35
20 ml Aceton mit 3,25 Vol-% H_2O + 20 ml Petroleum	+ 33,5	3,25
21 ml Aceton mit 3,25 Vol-% H_2O + 20 ml Petroleum	+ 32,1	3,15

Diese Verbindung der Aldehyde mit Calciumchlorid ist wahrscheinlich auch der Grund dafür, daß das Mischungsverfahren auf ein technisches, mit $CaCl_2$ getrocknetes Aceton nicht anwendbar ist. Hier entsteht nämlich beim Zusatz von Petroleum ein flockiger Niederschlag, der das genaue Erkennen des Aufhellungspunktes unmöglich macht. Anscheinend ist diese Calciumchlorid-Aldehyd-Verbindung in Petroleum nicht löslich. Bei reinem Aceton entsteht auch nach dem Trocknen mit Calciumchlorid ein solcher Niederschlag nicht.

2. Die Herstellung von wasserarmem und wasserfreiem Aceton und sein hygroskopisches Verhalten

Über die Darstellung von wasserarmem und wasserfreiem Aceton sowie über seine hygroskopischen Eigenschaften liegen in der Literatur nur verhältnismäßig wenige Angaben vor[8, 13–15]. Es fehlen vor allem vielfach Angaben über den erreichten Trocknungsgrad. Mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Methoden konnten wir diesen bestimmen und damit gleichzeitig die Brauchbarkeit der Trocknungsverfahren prüfen bzw. sie verbessern.

Tabelle 5. *Schnelligkeit und Grad der Trocknung von Aceton*

Trockenmittel	Trocknungszeit Std	Bemerkungen	Vol-% H_2O	
			vorher	nachher
K_2CO_3	16	—	0,25	0,21
K_2CO_3	42	—	0,25	0,20
K_2CO_3	64	—	0,25	0,20
K_2CO_3	122	—	0,25	0,20
K_2CO_3	160	nach 140 Std K_2CO_3 erneuert	0,25	0,20
K_2CO_3	24	—	1,25	0,50
K_2CO_3	48	—	1,25	0,28
K_2CO_3	95	—	1,25	0,23
K_2CO_3	48	—	5,25	1,58
K_2CO_3	72	—	5,25	1,56
K_2CO_3	96	nach 76 Std	5,25	0,54
K_2CO_3	120	K_2CO_3 erneuert	5,25	0,25
$CaCl_2$	43	—	0,25	0,15
$CaCl_2$	67	—	0,25	0,15
$CaCl_2$	144	—	0,25	0,15
$CaCl_2$	24	—	5,25	0,57
$CaCl_2$	48	—	5,25	0,57

Wasserarmes Aceton mit etwa 0,2 Vol-% Wasser konnte nach dem Vorschlag von Weygand[15] durch mehrtägiges Stehenlassen von wasserhaltigem Aceton über calciniertem Kaliumcarbonat* oder nach Werner[14] über wasserfreiem Calciumchlorid gegebenenfalls unter Erneuerung des Trockenmittels gewonnen werden. Es genügt, das über diesen Trocknungsmitteln stehende Aceton abzugießen bzw. besser abzufiltrieren. Eine anschließende Destillation ist nicht erforderlich. Da das Calciumchlorid mit Aceton eine stark aufquellende Masse vermutlich infolge Bildung einer Additionsverbindung ergibt, ist diese Trocknungsmethode, obwohl sie etwas mehr Wasser aus dem Aceton entfernt als die Pottaschetrocknung, nicht zu empfehlen. Durch Kochen des Acetons am Rückflußkühler über Calciumchlorid und anschließende Abdestillation ist nach unseren Versuchen überhaupt keine Entfernung des Wassers zu erreichen. Die Tabelle 5 gibt ein Bild über den

* Es sei bemerkt, daß im Platintiegel geschmolzenes Kaliumcarbonat, das wir zunächst verwendeten, das Aceton unter Bildung brauner Produkte zersetzt. Wahrscheinlich hat sich durch thermische Dissoziation ein Teil des Kaliumcarbonats in Oxyd umgewandelt. Es wurde dann für die weiteren Versuche mit Erfolg käufliches calciniertes Kaliumcarbonat, reinst, verwendet.

Grad der Trocknung und die Schnelligkeit, mit der diese erfolgt. Die Bestimmung des Wassers wurde nach dem Acetylchloridverfahren vorgenommen.

Die Herstellung von wasserfreiem Aceton ist somit auf diesem Wege nicht möglich. Sie ist jedoch nach der Vorschrift von Levin u. Mitarb.[8] zu erreichen. Aceton, das mit einem der beiden vorgenannten Trocknungsmittel vorgetrocknet worden ist, wird 10 min lang mit einem Überschuß von Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin geschüttelt. Das nicht verbrauchte Acetylchlorid wird durch Zufügen von Amylalkohol verestert. Man schüttelt 10 min, um eine vollständige Veresterung zu erreichen. Der Essigsäureamylester hat einen wesentlich höheren Siedepunkt als das Aceton. Durch fraktionierte Destillation unter Feuchtigkeitsausschluß wird eine zwischen 56 und 58° C übergehende Fraktion gewonnen, die wasserfreies Aceton darstellt. Für je 1 g Wasser im Aceton sind etwa 30 ml Pyridin, 10 ml Acetylchlorid und 20 ml Amylalkohol notwendig. Auf diese Weise wird ein Aceton mit weniger als 0,005 Vol-% Wasser gewonnen.

Tabelle 6
Verhalten von wasserfreiem (absolutem) Aceton beim Offenstehen an Luft

Standzeit in Stunden	Vol-% H_2O nach dem Stehen
0,25	0,03
0,75	0,04
20	0,07
44	0,14

Das so hergestellte Produkt ist allerdings sehr hygroskopisch. Wie die in Tab. 6 zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen, nimmt es bei offenem Stehen an der Luft in kurzer Zeit bis 0,03 Vol-% Wasser auf, danach nimmt der Wassergehalt nur langsam zu.

Für eine technische Gewinnung von wasserfreiem Aceton wird die letztgenannte Trocknungsart zu kostspielig sein. Es ist jedoch anzunehmen, daß ein Gehalt von 0,20 Vol-% Wasser in Aceton im allgemeinen tragbar ist. Zur Erreichung dieses Trocknungsgrades steht das billige und einfache Verfahren der Pottaschetrocknung zur Verfügung. Von dem Calciumchlorid-Trocknungsverfahren möchten wir abraten.

Zusammenfassung

Es werden zwei Verfahren zur Bestimmung von Wasser in Aceton beschrieben. Das eine Verfahren bedient sich der alkalimetrischen Titration der bei der Hydrolyse von Acetylchlorid freiwerdenden Säure, das andere beruht auf der Änderung der Löslichkeit von Wasser in einem Aceton-Petroleum-Gemisch bei veränderter Temperatur. Die Genauigkeit beider Verfahren dürfte mit etwa $\pm 0{,}01$ Vol-% (absolut) angenommen werden. Die untere Nachweisgrenze liegt bei etwa 0,01 Vol-%. Durch Stehenlassen über wasserfreiem Kaliumcarbonat bzw. Calciumchlorid wird das Aceton bis auf etwa 0,20 Vol-% Wasser entwässert. Eine Umsetzung mit Acetylchlorid in Gegenwart von Pyridin liefert wasserfreies Aceton mit weniger als 0,005 Vol-% Wasser. Dieses wasserfreie Aceton ist sehr hygroskopisch und nimmt bei offenem Stehen an Luft im Laufe von $^1/_4$ Std 0,03 Vol-% Wasser auf. Es muß deshalb unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit aufbewahrt werden.

Literatur

[1] Crismer, L.: Bull. Soc. chim. Belgique 18, 18 (1904); durch Chem. Zbl. 75, II, 1479 (1904); vgl. diese Z. 80, 77 (1930). — [2] Dietrich, K. R., u. C. Conrad: Z. angew. Chem. 44, 532 (1931); vgl. diese Z. 89, 236 (1932). — [3] Dolch, M., E. Pöchmüller,

H. David u. E. Strube: Braunkohle **28**, 429 (1929); vgl. diese Z. **91**, 73 (1933). — Chem. Apparatur **16**, 137 (1929); vgl. diese Z. **92**, 235 (1933). — Brennstoff-Chem. **11**, 429 (1930). — Z. Oberschles. Berg- u. Hüttenmänn. Verb. **68**, 349 (1929); vgl. diese Z. **91**, 73 (1933). — [4] Eckert, E., u. P. Wulff: Die Bestimmung des Wassergehaltes. Beiheft zur Angew. Chem. Nr. 39 (1940). — [5] Eberius, E.: Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung. Monographie zu Angew. Chemie und Chem. Ing. Technik Nr. 65. Weinheim, Bergstr.: Verlag Chemie G.m.b.H. 1954. — [6] Fresenius, W., u. G. Jander: Handbuch der analytischen Chemie. III. Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden, Bd. VIIaα, Elemente der 7. Hauptgruppe I, S. 69—129. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer-Verlag 1950. — [7] Lambris, G.: Angew. Chem. **48**, 679 (1935). — [8] Levin, H., K. Uhrig u. F. M. Roberts: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **17**, 212 (1945). — [9] Mitchell, J., u. D. Smith: Aquametry. Interscі. Publ. Inc. New York 1948. — [10] Peters, D.: Z. angew. Chem. **40**, 1011 (1927); vgl. diese Z. **80**, 77 (1930). — [11] Rassow, B., u. A. Reckeler: Angew. Chem. **45**, 266 (1932); vgl. diese Z. **91**, 435 (1933). — [12] Smith, D. M., u. W. M. D. Bryant: J. Amer. chem. Soc. **57**, 841 (1935); vgl. diese Z. **105**, 286 (1936). — [13] Thirion, P., u. F. C. Craven: J. appl. Chem. **2**, 210 (1952). — [14] Werner, E. A.: Analyst **58**, 335 (1933); vgl. diese Z. **98**, 264 (1934). — [15] Weygand, C.: Organisch-chemische Experimentierkunst, S. 122. Leipzig: Ambrosius Barth 1938.

Dr. K. Jordan, Fried. Krupp WIDIA-Fabrik, Essen, Münchener Straße

---

Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg
und dem Deutschen Wollforschungsinstitut an der Technischen Hochschule Aachen

Eine Methode zur quantitativen papierchromatographischen Bestimmung von sekundären Aminen und Amiden

17. Mitteilung über Oligomere*

Von
H. Spoor** und **H. Zahn**

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 28. Februar 1959)

1. Einleitung

Bei der Hitzepolymerisation von Caprolactam, die bei etwa 250°C in Gegenwart geringer Mengen Wasser oder wasserabspaltender Substanzen vorgenommen wird, entsteht ein Gleichgewichtsgemisch, das neben den offenkettigen Polymermolekeln rund 10% cyclische Verbindungen, nämlich Caprolactam und dessen Oligomere, enthält. Diese voneinander

* 16. Mitteilg.: vgl. Zahn, H., u. P. Schäfer; Makromolekulare Chem. (1959) im Druck.

** Aus der Dissertation H. Spoor, Heidelberg, 1957.

zu trennen ist sehr schwierig. Erst in jüngster Zeit gelang M. Rothe[2] eine einwandfreie Papierchromatographie dieser Ringmoleküle.

Uns gelang die Reduktion der Cycloamide n = II—VI mit Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden cyclischen Aminen[5,6]

$$[(CH_2)_5CONH]_n \xrightarrow[\text{Tetrahydrofuran}]{LiAlH_4 \text{ in}} [(CH_2)_6NH]_n$$

die man papierchromatographisch in SBA (= sek. Butanol-Ameisensäure-Wasser, 75:15:10) glatt voneinander trennen kann. Am weitesten wandert I*, dann folgen II und die höheren Homologen in der Reihenfolge ihrer Ringgröße (vgl. Abb. 1). Lediglich II und III haben so geringe R_f-Unterschiede, daß sie bei gleichzeitiger Anwesenheit, wenn nicht besonders günstige Konzentrationsverhältnisse vorliegen, nur einen Fleck bilden. Da die Reduktion praktisch quantitativ verläuft und man deshalb aus der Aminmenge auf die Amidmenge rückschließen kann, liegt es nahe, auf dieser Trennmöglichkeit eine quantitative Methode aufzubauen.

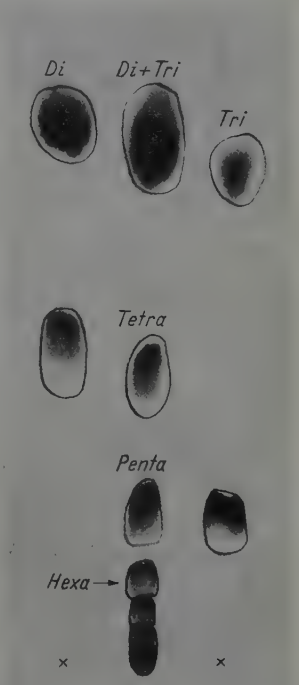


Abb. 1. Durchlaufspapyrogramm, absteigend 4 Tage mit SBA entwickelt. In der Mitte aufgetragen: Reduzierter caprolactamfreier Heißwasserextrakt

2. Prinzip der Methode

In der Aminosäurechemie gibt es mehrere Verfahren zur quantitativen papierchromatographischen Analyse, bei denen der bei der Reaktion mit Ninhydrin entstehende Farbstoff colorimetriert und aus der Extinktion auf die Menge der Aminosäure geschlossen wird[1]. Sekundäre Amine reagieren aber mit Ninhydrin nur schwach und erst bei höherer Temperatur, so daß diese Methode in unserem Falle nur beschränkt anwendbar ist. Gut anfärben kann man diese Amine aber nach dem Chlorverfahren[4] durch Überführung in die Chloramine, welche Oxydationsmittel sind und beispielsweise Tolidin zu einem dunkelblauen Farbstoff oxydieren. Für quantitative Arbeiten ist die Chlormethode noch nicht verwendet worden.

* Im folgenden werden die einzelnen cyclischen Amine mit römischen Ziffern entsprechend ihrer n-Werte bezeichnet.

Wir erhielten gute Ergebnisse auf folgende Weise: Lösungen der Hydrochloride der Amine oder Aminmischungen wurden 4 Tage in SBA absteigend chromatographiert, das Papyrogramm in Streifen geschnitten, die äußeren Streifen normal entwickelt[4] und die Lage der Substanz auf dem unbehandelten mittleren Streifen markiert. Letzterer wurde nach dem Konditionieren 20 min mit Chlorgas behandelt, die chlorierten Flecke wurden ausgeschnitten und in Reagensgläsern mit einer 1%igen Kaliumjodidlösung in 1 n Essigsäure übergossen. Das freigesetzte Jod ließ sich durch schwaches Erwärmen eluieren und die Lösungen konnten bei 420 mμ colorimetriert werden. Das Maximum der Absorption der entstehenden KJ_3-Lösungen liegt zwar bei 355 mμ. Zur Steigerung der Empfindlichkeit sollte man in einem UV-Spektrophotometer bei dieser Wellenlänge colorimetrieren. Wir begnügten uns mit der bequemer auszuführenden Messung in einem gewöhnlichen, lichtelektrischen Photometer bei 420 mμ.

Vergleichbare Extinktionswerte erhält man nur dann, wenn die Papierstreifen in jeder Phase des Verfahrens absolut gleich behandelt werden. Der Grad der Chlorierung der Amine, die wahrscheinlich nicht quantitativ verläuft, ist sehr stark vom Feuchtigkeitsgehalt des Papiers abhängig, da sich folgende Gleichgewichte einstellen:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl$$
$$> NH + HOCl \rightleftharpoons > NCl + H_2O\ .$$

Bei der nachfolgenden Entfernung des überschüssigen Chlors vom Papier beginnen sich die Chloramine wieder zu zersetzen, so daß auch hier auf gleiche Dauer und Temperatur sowie auf gleichen Feuchtigkeitsgehalt des Luftstromes geachtet werden muß.

3. Allgemeine Ergebnisse

Die sekundären Amine II—VI nehmen unter gleichen Bedingungen Chlor nach Maßgabe ihres Äquivalentgewichtes auf. $^2/_5$ Mol V liefern z.B. dieselbe Extinktion wie 1 Mol II. Die Gesamtfehlergrenze beträgt etwa $\pm$ 15%.

Die Methode wurde auch auf ihre Anwendbarkeit zur Bestimmung von primären Aminen, Aminosäuren und Peptiden geprüft. Primäre Amine liefern unter gleichen Bedingungen je Aminogruppe 80—90% des doppelten Extinktionswertes von sekundären Aminen. Bei quantitativer Reaktion sollten sie genau den doppelten Wert geben. Peptide aus einfachen Monoaminocarbonsäuren wie Glycin, Alanin, Valin und Serin werden unter den Bedingungen der Methode entweder nur an der endständigen Aminogruppe chloriert oder verlieren das an den Peptidbindungen aufgenommene Chlor wieder sehr schnell. Nur so ist die Tatsache zu erklären, daß Di-, Tri-, Tetra- und Pentapeptide je Mol die

gleiche Extinktion liefern, die aber von der einfacher, primärer Amine verschieden ist. Allgemein kann man sagen, daß die polymerhomologen Glieder einer Reihe von ähnlich gebauten Aminen gleiche Extinktionen liefern, während Vergleiche mit andersartigen Aminen nur beschränkt möglich sind.

4. Analysen von Polycaprolactamextrakten

Die Oligomerengemische wurden zunächst in fein pulverisiertem Zustand zweimal nacheinander mit der 5fachen Menge kalten Acetons extrahiert, wobei praktisch nur das Caprolactam bis auf sehr geringe Reste in Lösung ging. Durch Auswägen konnte man den Gehalt an Caprolactam bestimmen. Die getrockneten Rückstände wurden in der von H. Zahn u. H. Spoor[5] beschriebenen Weise reduziert und aufgearbeitet. Nach dem Trocknen der organischen Schicht mit Natriumsulfat und vorsichtigem Eindampfen im Vakuum löste man den Rückstand in der äquivalenten Menge 0,1 n Salzsäure und trug von dieser Lösung etwa 0,02—0,06 ml auf das Chromatogramm auf. Als Vergleichssubstanz ließ man immer bekannte Mengen II oder IV mitlaufen.

In verschiedenen Extrakten fanden wir die in den Tab. 1—4 angegebenen Mengen von cyclischen Verbindungen. Es handelte sich um folgende Extrakte:

Tab. 1. Eingedampfter Heißwasserextrakt von Polycaprolactam, aus dem das Caprolactam und der größte Teil des leicht löslichen Triamids durch Extraktion mit heißem Aceton entfernt worden war (von der BASF Ludwigshafen zur Verfügung gestellt).

Tabelle 1. *Analyse eines caprolactamfreien Heißwasserextraktes von Polycaprolactam*

Bestimmte cyclische Verbindung	%
II + III	46,3
IV	25,2
V	17,1
VI und Höhere	11,3

Tabelle 2. *Analyse eines technischen Heißwasserextraktes von Polycaprolactam*

Bestimmte cyclische Verbindung	%
I	76,0
II + III	12,5
IV	4,9
V	3,6
VI und Höhere	3,0

Tab. 2. Eingedampfter technischer Heißwasserextrakt von Polycaprolactam mit sämtlichen Bestandteilen (von den Farbenfabriken Bayer Leverkusen überlassen).

Tab. 3. Selbsthergestellter Methanolextrakt von Polycaprolactam, gewonnen durch 24stündige Extraktion des Polymerisats im Soxhlet mit heißem Methanol. Da die Löslichkeit der Cycloamide in Methanol wesentlich größer als in Wasser ist, konnten so die Glieder bis zum Fünfring praktisch vollkommen erfaßt werden.

Tab. 4. Analog gewonnener Methanolextrakt von spinnfertigem, heißwasserextrahiertem Polycaprolactam (Versuch zur Prüfung des Restoligomerengehaltes).

Die Ergebnisse dieser Analysen zeigen, daß die prozentuale Menge der cyclischen Oligamide mit zunehmender Ringgliederzahl nur langsam abnimmt. Nachdem gemeinsam mit J. KUNDE[3] die Synthese der cyclischen Oligomeren des Caprolactams bis zum Nonameren gelungen ist, soll die hier beschriebene Analysenmethode auf diese noch größeren Ringmoleküle ausgedehnt werden, mit dem Ziel, ihren Gehalt im Polymeren quantitativ zu ermitteln.

Tabelle 3. *Analyse eines Methanolextraktes von Polycaprolactam*

Bestimmte cyclische Verbindung	%	
	Bezogen auf Methanolextrakt	Bezogen auf Rohpolycaprolactam
I	73,0	8,4
II + III	11,3	1,3
IV	5,0	0,6
V	4,2	0,5
VI und Höhere	6,4	0,7

Tabelle 4. *Oligomerenanalyse eines Methanolextraktes von heißwasserextrahiertem Polycaprolactam*

Bestimmte cyclische Verbindung	%	
	Im Methanolextrakt	Bezogen auf das Polymere
II + III	41,6	0,21
IV	21,9	0,11
V	16,8	0,08
VI und Höhere	19,8	0,10

5. Ausführung der Bestimmung

Zur Analyse verwendete man 0,1—0,5 n Lösungen der Aminhydrochloride in Wasser. Mittels einer Agla-Mikrometerpipette wurde so viel Lösung aufgetragen, daß die einzelnen Flecke nach erfolgter Trennung etwa 0,1—0,2 mg Substanz enthielten. Über die ungefähre Zusammensetzung des jeweiligen Gemisches konnte man sich durch einen Vorversuch orientieren. Auf einem absteigenden Chromatogramm (Schl. & Sch. 2043b) wurden in Abständen von 4 cm dreimal gleiche Volumina der gleichen Lösung in Flecken von etwa 1 cm Durchmesser aufgetragen. Dann entwickelte man das Chromatogramm 4 Tage absteigend mit sek. Butanol-Ameisensäure-Wasser (75:15:10). Nach dem Trocknen an der Luft schnitt man in der Laufrichtung derart 3 Streifen, daß jeder die von je einem Startpunkt abgewanderte Substanz enthielt. Die beiden äußeren Streifen wurden nach dem Chlorverfahren entwickelt, indem man sie etwa 7 min in eine deutlich gelbe Chloratmosphäre hielt, das am Papier haftende Chlor durch kurzes Eintauchen in eine Ammoniakatmosphäre (5 sec) entfernte und schließlich mit einer Lösung von 0,5 g o-Tolidin und 2 g Kaliumjodid in 1 l 1%iger Essigsäure behandelte. Es zeigten sich tiefblaue Flecken. Durch Vergleich mit den beiden äußeren Streifen konnte man nun die Flecke des Mittelstreifens markieren. Dieser wurde zur Entfernung des Lösungsmittels 10 min in einem Trockenschrank von 60°C erwärmt, 10 min zum Konditionieren in einen Raum von 80% rel. Feuchte und 10°C und schließlich in ein großes Glasgefäß, durch das Chlor in mäßigem Strom geleitet wurde, übergeführt. Zur Entfernung des anhaftenden Chlors wurde der Streifen in einer Kammer (u. U. erkalteten Trockenschrank) mit kalter, trockener Luft solange

behandelt, bis sich ein substanzfreier, kleiner Ausschnitt des Papiers mit essigsaurer Kaliumjodidlösung nicht mehr gelb färbte. Die markierten Flecke wurden ausgeschnitten, in numerierte Reagensgläser gebracht und mit je 10 ml einer 1%igen Lösung von Kaliumjodid in 1 n Essigsäure übergossen. Das auf dem Papier gebildete Jod wurde durch kurzzeitiges Erwärmen der Lösungen auf etwa 40°C eluiert. Die Extinktion der abgekühlten, gelben Lösungen bestimmte man in dem lichtelektrischen Colorimeter Elko II (Zeiss) mit einem Filter vom Schwerpunkt 420 mμ in 1 cm-Küvetten. Da die einzelnen Verbindungen je NH-Gruppe die gleiche Extinktion liefern, ist das Verhältnis der Extinktionen der einzelnen Flecke gleich dem Verhältnis der in ihnen enthaltenen NH-Gruppen. Die Absolutmengen der einzelnen Substanzen bestimmt man durch Vergleich mit einem in der gleichen Weise nebenher entwickelten Chromatogramm, das bekannte Mengen II oder IV oder beide zugleich enthielt. Zur Sicherheit läßt man immer mindestens 2 Chromatogramme mit gleicher Substanz nebeneinander laufen.

Wir danken dem Forschungskuratorium Gesamttextil, Frankfurt am Main, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und dem Verband der Chemischen Industrie, Düsseldorf, für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Literatur

[1] BOISSONNAS, R. A.: Helv. chim. Acta **33**, 1975 (1950); vgl. diese Z. **135**, 209 (1952). — [2] ROTHE, M.: J. Polymer Sci. **30**, 227 (1958). — [3] ZAHN, H., u. J. KUNDE: Liebigs Ann. Chem. **618**, 158 (1958). — [4] ZAHN, H., u. E. REXROTH: diese Z. **148**, 181 (1955). — [5] ZAHN, H., u. H. SPOOR: Chem. Ber. **89**, 1296 (1956). — [6] ZAHN, H., u. H. SPOOR: Chem. Ber. **92** (1959) im Druck.

Prof. Dr.-Ing. H. ZAHN, Deutsches Wollforschungsinstitut, Aachen, Veltmanplatz

---

Laboratorium für Elektronenmikroskopie an der Universität Innsbruck

Zur maßanalytischen Bestimmung von Wolfram und Uran

Von

R. WEINER und P. BORISS

(Eingegangen am 9. März 1959)

In einer vorhergegangenen Arbeit[5] untersuchten wir die Verhältnisse bei der maßanalytischen Bestimmung des Molybdäns, wobei sich die Reduktion des sechswertigen Metalles zum fünfwertigen im Silberreduktor und anschließende Titration mit Dichromat als besonders vorteilhaft erwiesen. Für weniger genaue Analysen war auch die fällungsanalytische Titration mit Silbernitrat unter Ausfällung von Silbermolybdat und mit potentiometrischer Endpunktsanzeige noch brauchbar. Es lag nahe, die Verwendbarkeit dieser Methoden für die Bestimmung der nahe verwandten Metalle Wolfram und Uran zu erproben.

Beim Wolfram wurde festgestellt, daß bei p_H 6 mit Silbernitrat eine Fällung von Ag_2WO_4 entsteht, die aber auch bei Fällung unter verschiedenen Bedingungen stets sehr schlecht filtrierbar ist und daher für

eine gravimetrische Bestimmung nicht in Frage kommt, die aber unter Umständen für eine maßanalytische Bestimmung verwendbar sein könnte. Mit Hilfe einer Konzentrationskette Ag/0,1 n $AgNO_3$/ /Ag_2WO_4 ges./Ag wird aus der an der Kette gemessenen Potentialdifferenz von 0,133 V die Konzentration der Silberionen im Silberwolframat zu $5{,}01 \cdot 10^{-4}$ Äq/l und daraus das Löslichkeitsprodukt $L = c^2_{Ag^+} \cdot c_{WO_4^{2-}} = 6{,}25 \cdot 10^{-11}$, bzw. $p_L = 10{,}2$ errechnet. Für Molybdän sind die entsprechenden Werte $L = 1{,}7 \cdot 10^{-12}$ und $p_L = 11{,}8$. Die Löslichkeitsunterschiede betragen demnach mehr als eine Zehnerpotenz und da beim Silbermolybdat bereits die oberste Grenze der zulässigen Löslichkeit ungefähr erreicht ist, ist bei Wolfram dieses Maß demnach überschritten und daher die Fällung als Silberwolframat auch für eine maßanalytische Bestimmung nicht brauchbar.

Der für Molybdän sehr gut geeignete Silberreduktor soll nach C. Yoshimura[6] auch für Wolfram mit Vorteil verwendbar sein. Bei unseren Versuchen zeigte sich zunächst, daß in heißer Salzsäure aus der Wolframatlösung meist Wolframsäure ausfiel. Um diesen Übelstand zu vermeiden, setzten wir Phosphorsäure zu, die Wolframsäure wahrscheinlich unter Bildung des recht beständigen Komplexes $P(W_2O_7)_6^{7-}$ in Lösung hält[4]. Als Indicator wurde nicht wie bei Molybdän Diphenylamin verwendet, da dessen Redoxreaktion durch Wolframsäure gestört wird. Statt dessen verwendeten wir die wasserlösliche Diphenylaminsulfosäure, die sehr deutlich von Farblos nach Rotviolett umschlägt. Die praktischen Untersuchungen zeigten jedoch, daß die Reduktionskraft des Silberreduktors für die quantitative Reduktion zum fünfwertigen Wolfram nicht ausreicht. Andererseits arbeitet der Silberreduktor bei sehr hohen Salzsäurekonzentrationen, die die Reduktion begünstigen, zufolge von Nebenreaktionen nicht mehr einwandfrei. Auch bei verschiedenen Varianten wurden keine auch nur einigermaßen brauchbaren Ergebnisse erhalten, so daß der Silberreduktor für Wolfram ungeeignet erscheint.

Beim Uran treten als ausgeprägteste Reduktionsstufen die drei- und die vierwertige auf. Mit kräftigen Reduktionsmitteln, z.B. Zink in saurer Lösung, wird ohne weiteres U^{3+} erhalten, das jedoch sehr autoxydabel ist und sich an der Luft sofort in U^{4+} umwandelt, das verhältnismäßig beständig ist und ohne Schutzgasatmosphäre titriert werden kann, wenn die Temperatur von 20° C nicht wesentlich überschritten wird.

Eine brauchbare Methode von W. D. Treadwell u. M. Blumenthal[3], Reduktion im Zink- oder Cadmiumreduktor und anschließende manganometrische Titration, ist an verhältnismäßig enge Grenzen sowohl hinsichtlich Konzentration des Urans, als auch der Säure gebunden und daher nicht universell anwendbar. Gut brauchbar scheint die Reduktion mit Blei in schwefel-salzsaurer Lösung nach W. D. Cooke, F. Hazel u.

W. M. McNabb[2]. Die vom Bleireduktor ablaufende Uran(IV)-lösung wird in Eisen(III) aufgefangen, das dadurch reduziert und anschließend mit Dichromat titriert wird.

Die Reduktion im Silberreduktor wurde bereits von N. Birnbaum, I. Nathan u. S. M. Edmonds[1] untersucht. Sie verläuft nur quantitativ, wenn die Lösung 4 n an Salzsäure ist und wenn bei 60° C gearbeitet wird. Die genannten Autoren verwenden als Oxydationsmittel Cer(IV)-sulfat, das wir jedoch wegen seines hohen Preises vermieden und durch die Titration mit Dichromat zu ersetzen suchten.

Als Ausgangslösung für unsere Versuche wurde eine ungefähr 0,05 m Uranylsulfatlösung verwendet, deren genauer Gehalt an Uran durch Fällung als Ammoniumdiuranat $(NH_4)_2U_2O_7$ und Verglühen zu U_3O_8 bestimmt wurde. Während bei Molybdän das Metall zur Analyse in einer Konzentration von etwa $20 \cdot 10^{-3}$ Mol/l vorliegen mußte, um gute Farbumschläge bei der oxydimetrischen Titration mit Diphenylamin als Indicator zu erhalten[5], erwies sich beim Uran schon eine Konzentration von $3 \cdot 10^{-3}$ Mol/l als zu hoch. Der Farbumschlag von Grün, der Farbe von U^{4+} auf Violett, der Farbe der Oxydationsform des Diphenylamins, war in diesem Falle sehr schleppend. Eine Konzentrationserniedrigung auf etwa $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l brachte bereits die gewünschte Besserung. — Diese Empfindlichkeit gegenüber verhältnismäßig geringen Konzentrationsschwankungen ist an sich erstaunlich. Bei der Titration mit Cer(IV)-sulfat und Phenanthrolin als Indicator ist sie nicht vorhanden.

U^{4+} ist bei Temperaturen bis 25° C tagelang in Lösung beständig, dagegen fallen beim Titrieren der von der Reduktion her erwärmten Analysenprobe mit Dichromat die Analysenwerte bereits um etwa 5% zu niedrig aus. Läßt man dagegen die Lösung vom Reduktor in eine gekühlte Vorlage tropfen, so erhält man bei der nachfolgenden Titration mit Dichromat sofort richtige Werte.

Bezüglich der Herstellung und Bedienung des Silberreduktors kann auf unsere eingangs zitierte Arbeit[5] verwiesen werden. 30 ml 0,05 m Uranylsulfatlösung wurden mit Salzsäure auf eine Säurekonzentration von etwa 4 m gebracht, nahe zum Sieden erhitzt und auf den vorgewärmten Reduktor aufgegeben. Nach dem Durchlaufen wurde sofort auf Zimmertemperatur abgekühlt, dann auf 150 ml verdünnt. Von dieser Lösung wurden jeweils 50 ml zur Titration mit einer 0,1 n Dichromatlösung entnommen.

Tabelle

Angewandt ml $UO_2(SO_4)$-Lösg.	Gehalt mg U	Verbrauch ml $K_2Cr_2O_7$-Lösg.	Gefunden mg U	Fehler %
10,0	109,7	9,15	109,5	— 0,2
9,5	104,2	8,70	104,0	— 0,2
8,0	87,8	7,35	87,9	+ 0,1
7,0	76,8	6,42	76,8	0,0
6,5	71,3	5,95	71,2	— 0,1
5,0	54,9	4,60	55,0	+ 0,2

Es ergab sich auf 1 Tropfen genau der theoretische Verbrauch von 5,50 ml Dichromatlösung. Beim Verdünnen der Probe trat meist eine leichte Trübung auf, die aber keinen Einfluß weder auf die Genauigkeit der Methode, noch auf den Farbumschlag hatte. Ein Zusatz von 5 ml

25%iger Phosphorsäure vor dem Verdünnen der reduzierten Probe empfiehlt sich wie bei Molybdän auch hier zur Verbesserung des Endpunktes der Titration. Die Endpunktsbestimmung der Titration mit Dichromat kann auch potentiometrisch mit einem blanken Platinblech als Indicatorelektrode durchgeführt werden.

Die Tabelle zeigt Analysenergebnisse mit wechselnden Mengen von Uran. Der durchschnittliche Fehler von $\pm$ 0,13% ist geringer als der der gravimetrischen Analysenmethode mit Fällung als Ammoniumdiuranat, wobei sich ein mittlerer Fehler von $\pm$ 0,15% ergeben hatte.

Zusammenfassung

Die für die technische Bestimmung von Molybdän brauchbare fällungsanalytische Titration mit Silbernitrat und potentiometrischer Endpunktsanzeige ist für Wolfram und Uran wegen der ungünstigeren Löslichkeitsverhältnisse nicht brauchbar.

Die Reduktion im Silberreduktor und anschließende Titration mit Dichromat anstatt mit dem bisher verwendeten Cer(IV)-sulfat mit Endpunktsanzeige durch Farbumschlag (Diphenylamin) oder auf potentiometrischem Wege ist für Uran bei Einhaltung entsprechender Arbeitsbedingungen (Reduktion in 4 n Salzsäure bei 60°C, $2 \cdot 10^{-3}$ Mol Uran/l als obere Grenze bei der Titration) gut verwendbar. Der Silberreduktor hat jedoch keine erkennbaren Vorteile gegenüber dem Bleireduktor.

Für Wolfram ist diese Methode wegen der ungünstigen Lage der Redoxpotentiale nicht brauchbar.

Literatur

[1] Birnbaum, N., I. Nathan u. S. M. Edmonds: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 155 (1940). — [2] Cooke, W. D., F. Hazel u. W. M. McNabb: Analyt. Chemistry **22**, 654 (1950); vgl. diese Z. **132**, 56 (1951). — [3] Treadwell, W. D., u. M. Blumenthal: Helv. chim. Acta **5**, 732 (1922). — [4] Treadwell, W. D., u. R. Nieriker: Helv. chim. Acta **24**, 1041 (1941). — [5] Weiner, R., u. P. Boriss: diese Z. **160**, 343 (1958). — [6] Yoshimura, C.: J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. **73**, 362 (1952).

Prof. Dr.-Ing. R. Weiner, Innsbruck, Freisingstraße 3 (Österreich)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Zur maßanalytischen Bestimmung von Kalium, Rubidium, Caesium, Thallium(I) und Ammonium empfiehlt B. Sen[1] eine Methode, bei der die genannten Elemente (Me) als Silber-hexanitrito-kobaltat(III) ($Me_2Ag[Co(NO_2)_6]$) gefällt werden, der erhaltene Niederschlag in verdünnter Salpetersäure gelöst und das freigesetzte Kobalt als komplexe Thiocyanatverbindung mit ÄDTA-Lösung titriert

wird. — *Arbeitsweise.* Die Probelösung mit 1—2 mg Me/ml wird in einem Zentrifugenglas mit dem gleichen Volumen Reagenslösung (siehe unten) versetzt. Man läßt das Reaktionsgemisch 2—3 Std (nicht länger) in einem Kühlschrank bei 4—6° C stehen, zentrifugiert anschließend 10 min bei 5000 U/min und entfernt die überstehende klare Flüssigkeit mit Hilfe einer Capillarpipette. Der Niederschlag wird mit 1—5 ml 0,5%iger eisgekühlter Essigsäure unter Zentrifugieren gewaschen. Man wiederholt das Waschen und Sedimentieren so lange (etwa 5- bis 8mal), bis die Waschflüssigkeit keine Ag-Ionen mehr enthält. Der Niederschlag wird mit möglichst wenig Wasser in einen 250 ml-Becher gespült (an der Gefäßwand haftende Niederschlagsteilchen werden unter Erwärmen mit 1—2 ml Wasser und einigen Tropfen 5 n Salpetersäure gelöst) und unter Erwärmen in 25—50 ml Wasser und 0,5 ml 5 n Salpetersäure gelöst. Man kühlt ab, stellt die Lösung durch Zugabe von Natriumcarbonat auf p_H 7—8 ein, versetzt mit 1,5—2 g Ammoniumthiocyanat, verdünnt mit dem gleichen Volumen Aceton und titriert die nun erhaltene komplexe Kobaltverbindung mit 0,01 m ÄDTA-Lösung. Der Titrationsendpunkt wird durch einen Farbumschlag von Blau nach Farblos angezeigt. Enthält die Probe weniger als 5 mg Me, löst man den Niederschlag (nach dem Waschen und Sedimentieren) im Zentrifugenglas mit 5 ml Wasser und einigen Tropfen Salpetersäure, stellt mit Natriumcarbonat auf p_H 7—8 ein und titriert die komplexe Kobaltverbindung mit 0,005 m ÄDTA-Lösung. (1 Mol ÄDTA = 1 Mol Co = 2 Mol Me.) Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. — *Reagenslösung.* Man löst 25 g Natriumhexanitritokobaltat(III) in 150 ml Wasser, gibt zu der Lösung 50 g Natriumnitrit, versetzt unter Rühren mit 2 g Silbernitrat in 5 ml Wasser, verdünnt mit Wasser auf 200 ml und fügt noch 2 ml Eisessig hinzu. Die erhaltene Lösung wird unverzüglich 5 min lang belüftet, danach 48 Std im Kühlschrank bei 4—6° C aufbewahrt und anschließend filtriert (Whatman-Papier Nr. 42). Die Reagenslösung ist bei 4—6° C einige Monate haltbar.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 320—322 (1958). State Univ., Baton Rouge, La. (USA). K. Machner

Nachweis des Magnesiumions mit N-Arylchinocyanin-Farbstoffen. Nach S. A. Babenko[1] geben Trimethinchinocyanin-Farbstoffe mit Mg-Ion farbige Niederschläge oder gefärbte Lösungen. Besonders hochempfindlich reagieren die 7 symmetrischen unter ihnen; die geringste Mg-Menge (0,1 μg Mg/ml) läßt sich durch die dunkelblaue Färbung mit dem Farbstoff Bis-(1-phenyl-5,6-benzochinolin-2)-trimethincyaninjodid nachweisen (Grenzverdünnung 1:10 Millionen). Die Alkalien und Erdalkalien reagieren nicht mit den Farbstoffen, die Elemente der 3.—5. analytischen Gruppen sind als Sulfide zu entfernen. Die Reaktion tritt nur in verdünnt-alkalischer Lösung auf. — Zum Nachweis von Magnesium neutralisiert man die saure Prüflösung tropfenweise mit 0,1 n Natronlauge und löst die auftretende Trübung in einigen Tropfen 0,1 n Salzsäure auf. Dann setzt man zu 0,5—1 ml der Lösung 1—2 ml Borat-Pufferlösung (p_H 7,6—7,8) hinzu und fällt die Sulfide der Schwermetalle mit tropfenweise zugesetzter 0,5 n Na_2S-Lösung. Man prüft die vollständige Ausfällung der Sulfide durch capillaren Aufsatz eines Tröpfchens der Lösung auf ein mit 0,5 n $SbCl_5$-Lösung befeuchtetes Filtrierpapier: sobald dort ein orangefarbener Ring erscheint, filtriert man die Sulfide ab, setzt zum Filtrat 2—3 Tr. einer 0,01—0,02%igen Farbstofflösung, danach 2—3 Tr. 2 n NaOH und beobachtet die Färbung, die an Empfindlichkeit viele Farbreaktionen auf Mg übertrifft (Titangelb, Magneson, Chinalizarin u. a.). Die farbigen Niederschläge werden durch Sieden nicht zerstört.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 496—498 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Tschernowitz (Černovic). A. v. Wilpert

Über die Möglichkeit der Anwendung von Murexid als Reagens für die photometrische Bestimmung des Zinks haben V. N. Tolmačev und O. M. Kiržner[1] Versuche angestellt. Das Lambert-Beersche Gesetz wird bei p_H-Werten um 7,5 befolgt, wenn die Konzentration des Zinks bis $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l und die Konzentration des Murexids $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l beträgt, d. h. die molare Konzentration des Murexids das 5—6fache der Zn-Konzentration beträgt. Man kann das Zn bereits ab $2 \cdot 10^{-5}$ Mol/l bestimmen. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist bei p_H 10—11 erheblich höher, die Lösungen sind dann jedoch bedeutend weniger stabil; daher wird am besten bei p_H 7,5 unter Verwendung von Veronalpufferlösung gearbeitet. Erfolgen die optischen Messungen bei 525 mμ so betragen die relativen Fehler nur 0,6—0,7% bei 455 mμ erreichen die Fehler 1,2—1,5%. Da Murexid wenig spezifisch ist, sind nur wenige Fremdionen zulässig: bei p_H 7 dürfen nur die doppelte Menge Al und nur je $^1/_5$ (der Zn-Menge) an Cu und Cr zugegen sein; bei $p_H > 10$ hingegen stört eine 10fache Al-Menge nicht (dessen Hydroxyd sich dabei auflöst).

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 430—433 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Gorkij-Univ., Charkov. A. v. Wilpert

Eine spektrophotometrische Methode zur Mikrobestimmung von Cadmium haben P. Chavanne und C. Geronimi[1] mit dem von F. P. Dwyer[2] vorgeschlagenen Reagens Cadion (p-Nitrobenzol-diazoaminobenzol-p-azobenzol) ausgearbeitet. Aus der purpurvioletten Lösung des Reagenses in alkoholischer Kalilauge wird auf Zusatz von Cadmiumsalzen der Farbstoff auf dem entstehenden Cadmiumhydroxyd niedergeschlagen, wodurch sich dieses lachsrosa färbt. Bei sehr wenig Cadmium ist nur die Farbänderung zu beobachten. Ag und Hg^{II} geben ähnliche Reaktionen; durch Cyanid wird die Cadmiumbestimmung gestört. Andere Metalle, wie Cu, Ni, Cr, Fe, Co und Mg werden durch eine „Komplexlösung" maskiert. Polyvinylpyrrolidon wird als Schutzkolloid zugegeben. — *Ausführung.* Zu 10 ml der Komplexlösung (siehe unten) gibt man in einem 25 ml-Meßkolben die neutrale, schwach saure oder ammoniakalische Probelösung, füllt mit bidest. Wasser zur Marke auf und mißt die Extinktion bei 560 mμ in 1 cm-Küvetten gegen eine ebenso dargestellte Vergleichslösung mit 0,05—0,6 ppm Cd. Mit Lösungen bekannten Gehalts wird eine Eichkurve aufgenommen. Die Glasgefäße müssen gründlich mit verdünntem Ammoniak gereinigt werden. — Zur *Darstellung der Komplexlösung* verdünnt man 10 ml 0,02%ige Cadionlösung, 25 ml 2 n Kalilauge, 50 ml Alkohol, 5 ml 20%ige Natrium-Kaliumtartratlösung und 1 ml 25%ige Polyvinylpyrrolidonlösung mit bidest. Wasser auf 100 ml. Die Cadionlösung erhält man durch Auflösen von 20 mg Cadion in 0,02 n alkoholischer Kalilauge. 24 Std nach dem Auffüllen auf 100 ml filtriert man durch Glasfilter Nr. 4.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 377—388 (1958). — [2] Austral. chem. Inst. J. Proc. **4**, 26 (1937). G. Denk

Borsäure. V. A. Griso und Je. N. Poluektova[1] haben Versuche über die Eignung von „H-Resorcin" als Reagens für die photometrische Bestimmung der Borsäure ausgeführt. „H-Resorcin" (H-Res) ist der aus diazotierter H-Säure (1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure) und Resorcin gewonnene Azofarbstoff, der in essigsaurer Lösung mit Borsäure eine leuchtend gelbe Farbe gibt. Die maximale Farbintensität zeigt sich beim Molverhältnis Borsäure : H-Res = 1:1. Für die Dissoziationskonstante dieser Verbindung $K = \frac{[H_3BO_3]\,[H\text{-Res}]}{[BH\text{-Res}]}$ wird bei p_H 2,2—3,0 im Mittel der Wert $6{,}33 \cdot 10^{-5}$ festgestellt. Im Bereich des Absorptionsmaximums (530 mμ) beträgt der molare Extinktionskoeffizient $E = 3028$. — Zur Bestimmung von 1—66 μg B in 2,5 ml Lösung nimmt man 4 ml 10^{-3} m Reagenslösung und 5 ml 1 n Essigsäure, verdünnt auf 50 ml und mißt nach 4—6 Std

(Erreichung der maximalen Färbung) und bestimmt das B bei 530 mμ. Zur Auswertung dient die nicht geradlinig verlaufende Eichkurve.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 434—438 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pharmazeut. Inst., Odessa. A. v. WILPERT

Zur volumetrischen Bestimmung von Aluminium *in Gegenwart von Eisen, Titan, Calcium, Silicium und anderen Verunreinigungen* schlägt H. L. WATTS[1] ein Verfahren vor, das auf der bekannten Umsetzung von Alkalialuminat und Alkalifluorid zum komplexen Hexafluoroaluminat und freiem Alkalihydroxyd beruht. Wesentlich für die maßanalytische Anwendbarkeit dieser nicht völlig stöchiometrisch ablaufenden Reaktion (unter den nachfolgend beschriebenen Bedingungen werden etwa 3,9 Mol OH^- je Mol Aluminium freigesetzt) ist es, daß die Probenlösung vor Beginn der Titration auf einen genügend hohen, im Existenzbereich des Aluminations liegenden p_H-Wert gebracht wird und nach Zugabe von Kaliumfluorid mit Säuremaßlösung genau bis zu diesem p_H-Wert zurücktitriert wird. Bei zu niedrigem p_H-Wert fällt Aluminiumhydroxyd aus. Bei Aluminiumoxydmengen von 0,11 g beginnt die Fällung bei p_H 9,9; die Fällungsgrenze verschiebt sich mit sinkender Aluminiummenge zu kleineren p_H-Werten. Die Anwesenheit von gefälltem Eisen(III)-hydroxyd, Titanoxydhydrat usw. stört nicht, Calcium wird vor dem Zusatz von Kaliumfluorid mit Kaliumoxalat gefällt. Für zahlreiche andere Fremdelemente sind die maximal zulässigen Mengen im Original angegeben. — *Arbeitsvorschrift.* 1 g des Probenmaterials wird je nach Zusammensetzung der Probe mit Mischsäure oder durch Schmelzaufschluß in Lösung gebracht; die ausgeschiedene Kieselsäure wird als SiF_4 verflüchtigt. Den Rückstand schmelzt man auf und vereinigt ihn mit der Probenlösung. Von dieser entnimmt man einen aliquoten Anteil mit 0,004—0,11 g Al_2O_3 (bei mehr als 0,02 g Fe_2O_3 höchstens 0,055 g Al_2O_3), gibt 10—15 ml einer 10%igen Kaliumoxalatlösung hinzu und verdünnt auf 200—250 ml. Nach Einsatz der p_H-Meßkette (Glas-Kalomel) stellt man bei laufendem Rührwerk den p_H-Wert mit 25%iger Natronlauge auf mindestens 11,5 ein und gibt dann tropfenweise Salzsäure (1:1) bis zum p_H-Wert 11 hinzu. Danach spült man Elektroden und Becherglaswand, bis das Flüssigkeitsvolumen 300—350 ml beträgt und bringt nun den p_H-Wert durch vorsichtigen Zusatz von 0,2 n Salzsäure auf einen Wert knapp unter 10,0. Hierauf gibt man 40 ml einer 50%igen $KF \cdot 2H_2O$-Lösung hinzu, deren p_H-Wert mit Kalilauge und Salzsäure so eingestellt werden muß, daß der durch einen Zusatz von 40 ml zu 300 ml einer kaliumoxalathaltigen Lösung (10 ml Kaliumoxalatlösung) vom p_H-Wert 10 hervorgerufene Titrationsfehler höchstens 1 Tr. 0,2 n Salzsäure entspricht. Nun titriert man das freigesetzte Alkalihydroxyd mit 0,2 n Salzsäure, bis der anfängliche p_H-Wert genau wieder erreicht ist. Aus dem Säureverbrauch und der Größe der Einwaage berechnet man mit Hilfe eines empirischen Faktors den prozentualen Gehalt der Probe an Al_2O_3. Der empirische Faktor wird durch mehrfache Titration reiner Aluminiumlösungen nach obenstehender Vorschrift ermittelt. Er ist bei Al_2O_3-Gehalten zwischen 0,004 und 0,11 g konstant. — Das Verfahren liefert bei der Analyse von *Bauxit* und dessen Aufbereitungsprodukten und bei der Analyse verschiedener *Al-haltiger Gesteine* sehr gut reproduzierbare Werte, die mit den angegebenen Eichwerten ausgezeichnet übereinstimmen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 967—970 (1958). Aluminum Co. of America, East St. Louis, Ill. (USA). H. HARTKAMP

Uran. Nach V. A. MICHAILOV[1] bildet Uran(VI) mit *Ferron* (7-Jod-8-hydroxychinolin-5-sulfonsäure) eine intensive (grau)braune Färbung bei p_H 5 in Urotropin-Pufferlösung (jedoch nicht in Acetatpuffer); die Empfindlichkeit beträgt 10 μg

U/ml (Grenzverdünnung $1:10^5$). Das Maximum der Farbentwicklung liegt bei p_H 4,5—5,5. Der gefärbte Komplex enthält Uran und Ferron im Molverhältnis 1:2 (bestimmt nach Job). — Die Reaktion besitzt jedoch kein größeres Interesse, da Ferron allein, wie auch die Verbindung Uran—Ferron, bei 360 mμ ebenfalls ein Absorptionsmaximum aufweist. Die Verbindung U-Ferron absorbiert zwar zusätzlich erheblich bei 430—600 mμ (Maximum bei 520 mμ), jedoch absorbiert die Verbindung Fe—Ferron gleichfalls maximal bei 360 mμ, und zwar stärker als die U—Ferronverbindung, und besitzt außerdem ein zusätzliches Absorptionsmaximum bei 600 mμ. Die gleiche Lage der Maxima wird nach V. I. Kuznecov[2] durch Auftreten einer innermolekularen Dissoziation gedeutet. Fe wirkt chromophor stärker als Uran.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 494—495 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) — [2] Ž. obšč. Chim. **20**, 807 (1950). A. v. Wilpert

Nachweis des Uranylions. Mit Hilfe des nachstehend beschriebenen Verfahrens kann man nach S. P. Onosova und V. E. Dmitriev[1] 10^{-5} g/ml Uran (Grenzverdünnung 1:100000) neben großen Mengen Mg, Zn, Ni, Co, Al, Cr^{III}, Fe^{III}, Ce, Pb, Cu, Cd, Be, Ti, Zr, Tl, V^{V}, Mo^{VI}, W^{VI} nachweisen. — *Ausführung.* Man setzt zu 2—3 ml der Prüflösung ein gleiches Volumen an 10%iger ÄDTA-Lösung (um die Mehrzahl der Ionen in Lösung zu halten), ferner konz. Ammoniak bis zum deutlich wahrnehmbaren Geruch. Falls dabei kein Niederschlag entsteht, fügt man ein wenig Berylliumsalz als Kollektor hinzu, siedet 2—3 min und filtriert. Der Niederschlag kann neben Ammoniumdiuranat die Hydroxyde von Be, Ti, Sb und zum Teil Mn enthalten; man wäscht ihn mit heißem Wasser, bis die durchgehende Lösung völlig farblos ist, und löst ihn vom Filter mit heißer 10%iger Soda- oder besser Ammoniumcarbonatlösung (2—3 ml, 2—3mal dieselbe Lösung hindurchlassend). Uran geht ins Filtrat über. Zu einem Teil des Filtrats setzt man 1 Tr. 30%iges Wasserstoffperoxyd hinzu: sofortige Gelbfärbung zeigt Uran an. Chrom kann auch in Lösung gehen, die Gelbfärbung erfolgt jedoch nicht sofort, so daß man U in Gegenwart von 1000fachem Cr-Überschuß nachweisen kann. Zu einer zweiten Portion der Lösung setzt man etwas feste Soda, 2—3 Tr. $K_4Fe(CN)_6$-Lösung und danach überschichtet man die Lösung mit 0,5 ml 2 n Salpetersäure: ein brauner Ring zeigt Uran an.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 503 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Uraler Polytechn. Kirov-Inst., Swerdlovsk. A. v. Wilpert

Uran, Vanadium, Molybdän und Wolfram in geringen Mengen geben mit *Tannin* in einem bestimmten p_H-Bereich Färbungen, die von M. Kiboku und C. Yoshimura[1] zur photometrischen Bestimmung der Metalle herangezogen werden, wobei der Reagensüberschuß durch Extraktion mit Butanol oder Amylalkohol entfernt wird. Absorptionsmaximum, p_H-Wert und Konzentrationsbereich für das jeweilige Element sind: *Uran*, 400 mμ; p_H 6,8, 10—50 μg/ml; *Vanadium*, 620 mμ, p_H 5,1, 7—30 μg/ml; *Molybdän*, 370 mμ, p_H 5,8, 18—56 μg/ml; *Wolfram*, 390 mμ, p_H 6,8, 14—55 μg/ml. Die Beständigkeit von Tannin ist p_H-abhängig. In alkalischer Lösung zeigt sich durch rasche Oxydation zunächst ein starker Anstieg der Extinktion bei 480 mμ, die nach etwa 40 Std ihren Höchstwert erreicht. Solche oxydierte Tanninlösung kann mit Zinkamalgam in 2 n Schwefelsäure regeneriert werden. Im sauren Medium ist die Lösung ziemlich stabil.

[1] Jap. Analyst **7**, 488—491 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kinki (Japan). E. Bankmann

Photometrische Bestimmung des Galliums mit Gallion. G. G. KARANOVIČ, L. A. IONOVA und B. L. PODOLSKAJA[1] berichten über die Ergebnisse von Untersuchungen mit dem von A. M. LUKIN und G. B. ZAVARICHINA[2] empfohlenen Galliumreagens „Gallion". Gallion löst sich gut in Alkohol und Isoamylalkohol sowie Aceton, ist wenig löslich in $CHCl_3$ und Dichloräthan; es bildet mit Co, Ni, Al, Mn, Ti, Fe^{3+}, Bi, Cr^{3+}, Th, In, Ce, Cu und Sc blaue und violette Färbungen, mit Ga eine himmelblaue Farbe. Man bestimmt das Gallium am besten bei p_H 2,4 bis 3,4 (optimal 3,2) unter Verwendung von Biphthalat-Pufferlösung. Das Absorptionsmaximum liegt bei 600 mμ. — *Ausführung.* Zu 2 ml der Prüflösung (0,2 bis 12 μg Ga) setzt man 2,5 ml Pufferlösung (25 ml 0,2 m K-Biphthalatlösung + 7,35 ml 0,2 m Salzsäure + 67,65 ml Wasser) und 0,5 ml 0,01%iger wäßriger Gallionlösung und wertet aus nach der Methode der colorimetrischen Mikrotitration mit Galliumlösung von bekanntem Gehalt. Die Färbung ist dem Ga-Gehalt proportional. Erwärmen (85° C) beschleunigt die Entwicklung der Färbung von 10—15 auf $1^1/_2$—2 min. Ge, La, Pr, Rh, Te, Tl, Pt, Zn, Hg^{2+}, Ir, Be, Cd, Pb, Ca und Mg geben keine gefärbten Verbindungen. Al und In geben Färbungen, jedoch kann man bei p_H 2,4 das Ga in Gegenwart von 50fachem Überschuß an Al bzw. In bestimmen. Die störenden Ionen Fe^{3+} und Cu^{2+} werden durch Zusatz von 0,5 ml frischer 20%iger $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung (Fe) und 0,25 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung (Cu) reduziert (nach dem Hydroxylaminzusatz ist mit 2%iger Na-Acetatlösung bis zu p_H 2,4 bis 3,2 zu neutralisieren). — Bei der *Analyse von Legierungen oder Mineralien* mit geringem Ga-Gehalt und höheren Gehalten an Zn, Al und In extrahiert man das Gallium mit Isoamylalkohol oder Äthylacetat. Zu dem Zweck löst man die Legierung (0,1 g mit etwa 0,001 g Ga-Gehalt) in Salzsäure (falls unlösbar, schmelzt man das Mineral und löst die Schmelze in Salzsäure), setzt 3 ml 20%ige $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung und 0,25 ml 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung hinzu, fügt Salzsäure bis zur Konzentration 1:1 zu, schüttelt mit je 5 ml Amylacetat bzw. Isoamylalkohol 3mal, wäscht 3mal mit je 1,25 ml konz. Salzsäure, die 1 ml Hydroxylaminlösung und 0,25 ml Thiosulfatlösung enthält, neutralisiert den Extrakt mit 2,5%igem Ammoniak, führt durch Schütteln mit NH_3 (3mal) das Gallium in die wäßrige Lösung, neutralisiert mit Salzsäure (1:1), setzt Pufferlösung bis p_H 3,2 hinzu (Prüfung des p_H-Wertes mit Vergleichslösung und Methylorange: Korrektur mit Na-Acetat bzw. HCl) und bestimmt das Ga colorimetrisch mit Vergleichslösungen wie oben. Die Empfindlichkeit der Bestimmungen beträgt 0,2 μg Ga in 5 ml Lösung.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 439—444 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions wiss. Forsch-Inst. chem. Reagentien, Moskau. — [2] Ž. anal. Chim. **13**, 66 (1958); vgl. diese Z. **166**, 368 (1959). A. v. WILPERT

Über die flammenphotometrische Bestimmung von Indium berichtet P. T. GILBERT jr.[1]. Die besten Anregungsbedingungen für Indium liefert die Knallgasflamme. Am geeignetsten für die Analyse ist die Linie 4511 Å, die bereits von H. LUNDEGÅRDH[2] in einer Luft-Acetylenflamme beobachtet und als intensivste bezeichnet wurde. Verf. benutzt das Beckman DU-Spektralphotometer mit Flammenzusatz 9200 und 1P28-Sekundärelektronenvervielfacher der RCA. Bei sorgfältigster Justierung des Gerätes und Benutzung einer Knallgasflamme beträgt die Nachweisgrenze in wäßriger Lösung 10^{-6} % In. Die Untersuchungen werden an reinen Indiumlösungen durchgeführt. Für die niedrigste Konzentration wird die beträchtliche Spaltbreite von 0,1 mm benutzt. Erfahrungen mit Lösungen, die mehrere Metalle nebeneinander enthalten, werden nicht mitgeteilt. Für den Fall auftretender Koinzidenzen wird die Linie 4102 Å empfohlen, mit der praktisch die gleiche Empfindlichkeit erreicht werden kann. Mit der nächstunempfindlicheren Linie 3256 Å beträgt die Nachweisgrenze bereits 10^{-4} %. Für die praktische Analyse ist die mitgeteilte Beobachtung wichtig, daß durch Salzsäure

die Linienemission des Indiums geschwächt und gleichzeitig der Untergrund im Spektrum verstärkt wird. Bis zu 0,01% In steigt die Intensität der Linie 4511 Å proportional zur Konzentration an.

[1] Spectrochim. Acta (London) **12**, 397—400 (1958). Beckman Instr. Inc. Fullerton, Cal. (USA). — [2] Lundegårdh, H.: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente, Bd. 2. Jena: Fischer-Verlag 1934. S. Eckhard

Germanium bildet mit Quercetinsulfonsäure in neutraler Lösung einen gelben, wasserlöslichen Komplex mit dem Absorptionsmaximum bei 400 mμ, in starker Säure (2,8 n HCl) bei 450 mμ. T. Kanno[1] empfiehlt diese Reaktion nach gründlicher Überprüfung zur *spektralphotometrischen Bestimmung* des Germaniums. Das Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 0,13—1,06 μg Ge/ml und bei p_H 5,6 bis 6,2 (die Absorption der Quercetinsulfonsäure allein ist unterhalb p_H 6,2 annähernd konstant) streng erfüllt. Die Reagenskonzentration ist dabei immer $3{,}8 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Die Färbung ist mindestens 3 Std stabil und sehr intensiv (Molarextinktion bei 400 mμ = 51700). Wird das Germanium durch Destillation aus 6—7 n Salzsäure von anderen Ionen abgetrennt, bildet sich durch Neutralisation des Destillats mit Ammoniak eine große Menge NH_4Cl, die eine höhere Extinktion bewirkt. Diese Störung läßt sich dadurch eliminieren, daß man der Vergleichslösung genau dieselbe NH_4Cl-Menge zusetzt. Das System Germanium-Quercetinsulfonsäure zeigt nur einen isosbestischen Punkt bei 369 mμ; daraus folgt, daß nur ein einziger Komplex gebildet wird. Mit der Methode der kontinuierlichen Variation nach Job ergibt sich dessen Zusammensetzung zu GeR_3. Verf. zeigt, daß Quercetinsulfonsäure offenbar nur mit Germaniumsäure H_2GeO_3 reagiert und daß die Extinktionsabnahme oberhalb p_H 6,9 durch die Polymerisation von H_2GeO_3 zu Pentagermaniumsäure $H_2Ge_5O_{11}$ bedingt ist.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **10**, 251—258 (1958). Res. Inst. Mineral Dressing and Metallurgy (Japan). E. Bankmann

Die spektralphotometrische Zinnbestimmung mit Phenylfluoron nach C. Luke[1] wird von M. Ishibashi, T. Shigematsu, Y. Yamamoto und Y. Inoue[2] genauer überprüft, vor allem die Abhängigkeit der Farbintensität des Komplexes von Reagensüberschuß, p_H-Wert, Temperatur, Art des Puffers und Zeit. Der Zeiteinfluß ist wesentlich. Die Angaben von Luke bezüglich der besten Bedingungen werden weitgehend bestätigt, doch erzielt man durch einige Abänderungen der Methode wie Zusatz von Weinsäure eine bessere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Die Eichkurve ist bis zu etwa 2 μg Sn/ml geradlinig. Das Verhältnis von Metall zu Reagens im Komplex ist 1:2.

[1] Analyt. Chemistry **28**, 1276 (1956); vgl. diese Z. **156**, 49 (1957). — [2] Jap. Analyst **7**, 473—477 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. refer.) Univ. Kyoto (Japan). E. Bankmann

Die Zusammensetzung und die Dissoziationskonstante des Antimon-Tartratkomplexes wurde von H. Gotô und J. Kobayashi[1] mit Hilfe des radioaktiven Isotops ^{125}Sb untersucht. Die Lösung, die das Antimonsalz und die Weinsäure enthielt, wurde mit dem Austauscherharz Daiyaion K (H-Form) bei 25° C geschüttelt und dann der in der Lösung verbliebene Gehalt an Antimon mit dem Geiger-Müller-Zähler gemessen. Dabei ergab sich als Formel für den Tartratkomplex $C_4H_5O_6 \cdot SbO_2$ und als Dissoziationskonstante $K = \dfrac{[C_4H_6O_6]\,[SbO_2^+]}{[C_4H_5O_6 \cdot SbO_2]\,[H^+]}$ $= 5{,}5 \cdot 10^{-3}$ bei 25° C.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **10**, 201—206 (1958). Res. Inst. Iron, Steel, Other Metals (Japan). G. Denk

Anwendung des Verfahrens der Zusätze bei der titrimetrischen Bestimmung des Wismuts. P. N. Kovalenko[1] zeigt den Wert des Verfahrens der Zusätze zunächst am Beispiel der maßanalytischen Wismutbestimmung auf Grund der Fällung als $BiPO_4$. Während die Analysenfehler bei den Originalarbeitsweisen nach R. Ehrenfeld[2] oder H. Krause[3] zwischen $-8{,}0$ und $+6{,}3\%$ bzw. $-5{,}0$ und $+4{,}0\%$ schwanken, werden sie bei Anwendung des Verfahrens der Zusätze auf etwa $\pm 1\%$ erniedrigt. Die beste Titrationsmethode des Wismuts beruht auf seiner Reduktion zum Metall mit Hilfe von Aluminiummetall[4]. Verf. hat die optimalen Bedingungen für dieses Verfahren festgestellt. — *Ausführung.* Die schwach saure Prüflösung (enthaltend bis 0,25 g Bi) wird mit 0,1 g frisch hergestellten Al-spänen versetzt und gelegentlich geschüttelt. Nach 15 min setzt man zum Gemisch 40 ml 5%ige KOH-Lösung hinzu, siedet bis zur völligen Auflösung des Aluminiums, verdünnt, dekantiert und filtriert das schwammige metallische Bi, wäscht mit warmem Wasser und löst es anschließend in 15 ml $FeCl_3$-Lösung (200 g $FeCl_3$ + 250 ml konz. Salzsäure im Liter). Dann setzt man Reinhard-Zimmermann-Gemisch hinzu (optimal 20—25 ml je 10 ml $FeCl_3$-Lösung), verdünnt stark und titriert das (bei Oxydation des Bi gebildete) $FeCl_2$ mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung. Die Fehler betragen -2 bis -3%, sie sinken auf $-1{,}4$ bis $-0{,}6\%$, wenn man das Verfahren der Zusätze anwendet. Bei großem PO_4-Überschuß (viel Reinhard-Zimmermann-Gemisch) erhält man erhebliche negative Fehler.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 449—452 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Rostov a. Don. — [2] Diese Z. **46**, 710 (1907). — [3] Diese Z. **97**, 89 (1934). — [4] Kubina, H., und J. Plichta: diese Z. **72**, 201 (1927). A. v. Wilpert

Eine amperometrische Bestimmungsmethode von Mikrogrammengen Sulfidschwefel wird von L. Levin und W. B. Swann[1] vorgeschlagen, nachdem die Verff. gefunden hatten, daß die visuelle Titration mit Jodstärkeendpunkt im Bereich von 10—30 μg fehlerhafte Werte bis zu 0,001 mval liefert. Die Standardabweichung bei der amperometrischen Endpunktsanzeige beträgt 1,4 μg. — *Arbeitsweise. Sulfidschwefel in Feststoffen.* Die Probe, die zumindest 10 μg Schwefel enthalten soll, wird in einen Destillationskolben gegeben und der Kolben mit einem Steigrohr verbunden, das in einen 50 ml-Meßzylinder taucht. Der Meßzylinder enthält 30 ml einer alkalischen Suspension von Cadmiumhydroxyd (3,85 g $CdCl_2 \cdot 2\,H_2O$ werden in Wasser gelöst, mit 0,3 g NaOH in Wasser versetzt und auf 1 l verdünnt). Man gibt in den Destillationskolben 30 ml Salzsäure (1:1) und erhitzt allmählich unter Durchleiten von Stickstoff. Nach beendeter Entwicklung von Schwefelwasserstoff überführt man die Absorptionslösung vom Meßzylinder in einen Mischzylinder, setzt eine gemessene Menge 0,001 n Kaliumjodatlösung (man löst 0,0713 g KJO_3 in Wasser, gibt 2 g NaOH und 140 g KJ dazu und füllt auf 2 l auf) zu, säuert mit 5 ml konz. Salzsäure an, verschließt den Zylinder und schüttelt gut durch. Dann überführt man die Lösung in den Titrationsbecher und stellt zwischen den Platinelektroden eine Potentialdifferenz von 110 mV ein. Man titriert mit 0,002 n Thiosulfatlösung und liest den Galvanometerausschlag ab. Der Endpunkt der Titration wird sodann auf graphischem Wege ermittelt, indem man die Galvanometeranzeige gegen Milliliter Thiosulfat aufträgt. — *Schwefelwasserstoff in Luft.* Eine gemessene Menge Luft wird in eine Absorptionsflasche, die eine 2%ige Cadmiumacetatlösung enthält, eingeleitet. Dann fügt man eine gemessene Menge Kaliumjodatlösung (siehe oben) hinzu, säuert mit einigen Millilitern Salzsäure an, verschließt den Kolben, mischt gut durch und titriert wie oben.

[1] Talanta (London) **1**, 276—280 (1958). Socony Mobil Oil Co., Paulsboro, New Jersey (USA). G. Kainz

Eine pyrolytische Methode zur Abtrennung des Fluors von anorganischen Verbindungen wird von R. H. Powell und O. Menis[1] angegeben. Über die Substanz wird bei Glühhitze ein feuchter Sauerstoffstrom geleitet; der dabei verflüchtigte Fluorwasserstoff wird in wenig Natronlauge aufgefangen und kann dann entweder durch acidimetrische oder spektrophotometrische Titration bestimmt werden. Bei den schwer zersetzbaren Alkali- und Erdalkalifluoriden wird ein reaktionsfähiges Oxyd, z. B. Uran- oder Wolframoxyd zugesetzt. Das Verfahren, welches in etwa 20 min durchgeführt werden kann, eignet sich für Mikro- und Makroanalysen. Die Fehler betragen 0,1%, bei sehr kleinen Mengen (10 μg) bis zu 5%. Die acidimetrische Titration wird durch Sulfat, Chlorid und Nitrat gestört. — *Ausführung.* Man mischt je nach dem Fluorgehalt 0,1—2 g der Probe mit 3 g feingepulvertem Wolframoxyd. Flüssige Substanzen werden zuvor im Platingefäß zur Trockne eingedampft, wobei soviel Natronlauge zugegeben wird, daß die Lösung gegen Phenolphthalein stets alkalisch ist. Man leitet Sauerstoff durch Wasser von Zimmertemperatur (120—180 l/Std) und durch das Zersetzungsrohr und bringt den Reaktionsofen auf 825° C, bei Verwendung von Uranoxyd auf 1000° C. — Wird kein Beschleuniger zugegeben, so richtet sich die Temperatur nach der Zersetzlichkeit des Fluorids; meist sind 650°—900° C erforderlich. Das entweichende Gas leitet man in 0,002 n Natronlauge, die 4 Tr. Phenolphthalein enthält. Nun bringt man das Platinschiffchen mit der Substanz in den Ofen und bestimmt nach 15 min das Fluorid in der Vorlage.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1546—1549 (1958). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA).
G. Denk

Bestimmung kleiner Mengen Fluorwasserstoff mit Titanchromotrop-Reagens. Nach M. D. Skanavi[1] werden mit dem Verfahren noch 1—10 μg F^-/ml erfaßt. Stellt man das Reagens direkt ohne umzufällen aus Titanylsulfat her, werden die Ergebnisse ungenauer. Die Methode wird zur Bestimmung von HF-Verunreinigungen der Luft verwendet, es können 0,3—17 μg HF im Liter Luft bestimmt werden. Bei der Analyse wäßriger Lösungen stören die Sulfate, Chloride und Nitrate von Kalium, Natrium und Ammonium nicht. — *Arbeitsweise.* Man versetzt 1—2 ml der zu untersuchenden Lösung mit 1 ml des Reagenses und mischt gut durch. Die Färbung kann sofort gemessen werden, sie bleibt auch bei längerem Stehen unverändert. Die Farbe der Lösung ist bei Abwesenheit von Fluor rotbraun, ist Fluor zugegen, wird sie gelb. — *Reagens:* 50 mg $TiOSO_4$ werden unter Erwärmen in 20 ml konz. Schwefelsäure gelöst. Man verdünnt die abgekühlte Lösung mit Wasser auf etwa 100 ml, fällt das Titan mit 150 ml 25%igem Ammoniak als Oxydhydrat, filtriert, wäscht mit 300 ml heißem Wasser und löst in 4 ml 3 n Schwefelsäure. Die meist etwas trübe Lösung wird mit Wasser auf 300 ml verdünnt und mit dem gleichen Volumen 0,05%iger, frisch hergestellter, wäßriger Chromotropsäurelösung sowie $^5/_3$ Volumen 0,1 n Natriumacetatlösung gemischt.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 683 (1958) [Russisch]. H. Nieswand

Zur Bestimmung von Chlorit und Hypochlorit nebeneinander empfehlen P. A. Epik und A. I. Oročko[1] die Reduktion des Hypochlorits statt mit Arsenit[2] mit Mangan(II)-salzen oder Wasserstoffperoxyd vorzunehmen. Der Einfluß des p_H auf die Reaktion wird untersucht. Für die Reduktion mit Mn^{2+} wird der optimale p_H-Bereich mit 8,2—10,2 festgestellt. In diesem Bereich wird Chlorit nicht angegriffen, Hypochlorit dagegen quantitativ zersetzt. Als Puffer dient eine gesätt. $NaHCO_3$- oder Na_2HPO_4-Lösung. — *Ausführung.* Zu 50 ml der heißen Pufferlösung gibt man 5 ml der 0,1 n Chlorit- und Hypochloritlösung und versetzt mit einem Überschuß von Manganchlorid oder -sulfat. Die Lösung stellt man 10—12 min auf ein siedendes

Wasserbad, filtriert ab, wäscht mit heißem Wasser und bestimmt im Filtrat das Chlorit nach Zusatz von Jodid durch Titration mit 0,05 n Thiosulfatlösung. — Bei Verwendung von H_2O_2 muß die Lösung 0,2—0,5 n an Alkali sein. Die Analyse erfolgt analog, wie bei Mn^{2+} beschrieben. In einer zweiten Probe bestimmt man die Summe Chlorit + Hypochlorit jodometrisch und berechnet den Hypochloritgehalt. Die Methode kann auch zur Entfernung von Hypochlorit aus Chloritlösungen dienen. Der Fehler bei der Bestimmung beträgt maximal 0,9% relativ.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 413—415 (1958) [Russisch]. Polytechn. Inst. Kiev. — [2] Flis, I. E., u. M. K. Binjaeva: Ž. anal. Chim. **11**, 453 (1956); vgl. diese Z. **155**, 378 (1957). K. Hertzog

Jodid. Eine neue Anwendungsmöglichkeit für die Glaselektrode fand G. Asensi-Mora[1] in der *Bestimmung von Jodid auch neben Chlorid und Bromid* nach der Gleichung $3J_2 + 5Ag^+ + 3H_2O \rightarrow 5AgJ + JO_3^- + 6H^+$. — Jodid kann noch in 0,001 n Lösungen bestimmt werden. In Mischungen mit Chlorid bzw. Bromid kann man noch 0,5 bzw. 5% Jodid ermitteln. — *Methode.* Man gibt die zu untersuchende Lösung in das entsprechende Gefäß, fügt 1 Tr. 1%ige alkoholische Jodlösung hinzu, setzt den Rührer und die Glaselektrode ein und stellt den Kontakt mit der Kalomelelektrode mit einer Salzbrücke mit Ammonnitrat her. Man stellt den p_H-Wert auf 5,4 oder 5,7 ein und titriert dann mit Silbernitratlösung (0,01 n oder bei Bedarf 0,001 n), liest alle 2 ml und in der Nähe des Äquivalenzpunktes nach jedem Tropfen ab. Der genaue Äquivalenzpunkt wird am besten nach der Differentialmethode von Kolthoff[2] berechnet. Tabellen und graphische Darstellungen geben Aufschluß über den genauen Verlauf der Reaktionen.

[1] An. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **54**, 535—540 (1958). Inst. „Alonso Barba" und Univ. Murcia (Spanien). — [2] Kolthoff, I. M., u. N. H. Furman: Potentiometric titrations, 2nd ed. p. 192, New York 1947. Irmgard Pfitzer

Zur quantitativen Bestimmung von Jodid nutzt J. K. Johannesson[1] die Tatsache aus, daß Jodid in starker Salzsäure durch salpetrige Säure rasch und vollständig zu Jodiniumion oxydiert wird. — *Ausführung.* Die Probelösung wird 25 vol-%ig an HCl gemacht. Dann gibt man 10%ige $NaNO_2$-Lösung im Überschuß dazu, erkenntlich an der Aufhellung der Farbe ($J_2 \rightarrow$ schwach gefärbtes J^+). Zur Zerstörung des Nitritüberschusses wird solange vorsichtig feste Amidosulfonsäure zugegeben, bis die Lösung nicht mehr aufbraust (N_2-Entwicklung). Nun wird stark verdünnt (etwa 4fach), um Störungen durch Luftoxydation der stark sauren Lösung auszuschalten. Es wird 1 g Kaliumjodid zugefügt. Das nun entstehende Trijodidion wird mit Thiosulfat nach der Dead stop-Methode (glatte Platinelektroden, 150 mV) titriert. Der Stärkeindicator gibt nur bei niedrigen Säurekonzentrationen gute Ergebnisse. In Ermanglung der elektrischen Ausrüstung erreicht man auch durch Schütteln mit wenig Chloroform gute Endpunkte (Verschwinden der violetten Jodfarbe). Oxydierende Substanzen entfernt man mit überschüssigem Natriumsulfit, dessen Überschuß wie andere Reduktionsmittel gleichzeitig mit dem Jodid durch Nitrit oxydiert wird. Bromid bleibt unter diesen Bedingungen unverändert. Oxydation in Perchlorsäure anstatt Salzsäure führt nicht zum Jodiniumion.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1535—1536 (1958). Council Lab., Wellington (Neuseeland). E. Bankmann

Die chromatographische Trennung von Rhenium und Wolfram gelingt nach D. I. Rjabčikov und L. V. Borisova[1] aus 2 n phosphorsaurer Lösung an einem Anionenaustauscher. Wolfram wird in Form seiner Komplexanionen mit Phosphorsäure sehr fest am Austauscher gebunden, während Rhenium durchläuft. Die Verff.

verwenden den Anionit „EDE-10“ (100—150 mesh, Säule 12 cm × 6 mm) in Phosphorsäureform. Na-Wolframat und -Perrhenat, 0,1—0,2 ml Gemisch, werden auf die Säule gebracht, dann wäscht man das Rhenium mit 2 m Phosphorsäure aus, zuletzt wird das Wolfram mit 10%iger Natronlauge eluiert. Das Auswaschen wird mit Zugaben von ^{186}Re und ^{185}W sowie chemisch mit $SnCl_2$ und KSCN verfolgt. Die chromatographische Trennung beider Elemente läßt sich befriedigend bei den Mengenverhältnissen W:Re = 1:400 bis 1000:1 durchführen (Kurvenbild).

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 492—493 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Vernadsky-Inst., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. A. v. Wilpert

Eisen. *Zur amperometrischen Eisenbestimmung mit ÄDTA* in verschiedenen Materialien empfehlen Ju. I. Usatenko und M. A. Vitkina[1] folgendes Verfahren: 100 mg der Probe werden in einem 100 ml-Becherglas in Salzsäure, gegebenenfalls unter Zusatz von Salpetersäure, gelöst. [Unlösliche Erze oder ähnliche Proben werden mit der gleichen Menge wasserfreier Soda bei 1000° C geschmolzen. Die Schmelze wird mit 1—2 Tr. Wasser angefeuchtet und in Salzsäure (2:1) gelöst.] Die so gewonnene Lösung wird bei 70°—80° C auf ein kleines Volumen eingeengt, mit Wasser verdünnt und mit 3 g Kaliumnitrat versetzt. Man neutralisiert mit Ammoniak bis zum ersten Auftreten eines Eisenhydroxydniederschlages, löst den Niederschlag durch tropfenweise Zugabe von Salzsäure (1:1) wieder auf und gibt noch 1—2 Tr. im Überschuß zu. Nach Verdünnen auf etwa 50 ml titriert man (rotierende Platinmikroelektrode, angelegte Spannung +0,9 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode) aus einer Mikrobürette mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zum Sprung. Bei Gehalten unter 10% Fe empfiehlt es sich, eine größere Einwaage zu nehmen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 1058—1059 (1958) [Russisch]. Chem.-technol. Inst., Dnjepropetrovsk (UdSSR). H. Wunderlich

Y. Oka und S. Matsuo[1] bestimmen *dreiwertiges Eisen mit Tropolon [2-Oxy-$\Delta^{2'4'6'}$-cycloheptatrienon-(1)]*. Dieses bildet mit Eisen je nach den Bedingungen einen grünen und einen braunroten Farbkomplex. Der grüne Komplex mit den Absorptionsmaxima bei 435 und 582 mμ wird bei Überschuß von Eisen, der braunrote Komplex mit den Maxima bei 425, 550 und 595 mμ bei Tropolonüberschuß beobachtet. In stark saurem Medium ist die Lösung auch bei Überschuß von Tropolon gelb gefärbt. Der grüne Komplex ist gut wasserlöslich, der braune nur schwer. Dieser ist in Benzol und Alkohol löslich und kann mit Benzol ausgeschüttelt werden. In diesem Medium wird auch die Bestimmung von Eisen durchgeführt, wobei 0,3 μg Fe/ml mit einem Fehler von 0,5% relativ bestimmt werden können. Als Nachweisgrenze wird 0,07 μg Fe/ml angegeben. Das Beersche Gesetz ist gültig. Die Färbung ist im Bereich von p_H 1,3—8,5 vollständig. Umgekehrt kann unter Auswertung des grünen Farbkomplexes Tropolon durch Eisen bestimmt werden. Auch hier wird Gültigkeit des Beerschen Gesetzes beobachtet, die Nachweisgrenze beträgt $1 \cdot 10^{-5}$ Mol Tropolon/l.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **10**, 299—305 (1958). Res. Inst. Mineral Dressing Metallurgy (Japan). S. Eckhard

Über die papierchromatographische Trennung der Kationen des Eisens und Kupfers in Gegenwart großer Mengen von Kohlehydraten stellten V. F. Oreško und Z. I. Genserovskaja[1] Versuche an. Bei den Versuchen wurden nacheinander je 1 Tr. einer Eisen-, Kupfer- und Kohlenhydratlösung auf das Chromatographierpapier aufgetragen, nach jedem wurde getrocknet. Anschließend wurde mit Aceton-Salzsäure-Wasser (87:8:5) als Lösungsmittel chromatographiert. An Kohlenhydraten wurden Glucose und Saccharose angewandt. — Es zeigte sich, daß selbst große Beträge an Kohlenhydraten auf die Wanderung der Fe^{3+}-Ionen ($FeCl_3$) keinen Einfluß

ausübten: R_f blieb konstant = 0,98. Hingegen wurde die Beweglichkeit des Cu-Ions erheblich gesenkt, und zwar durch Saccharose von (R_f) 0,75 (ohne Saccharosezusatz) auf 0,23 (bei der 12,6fachen Gewichtsmenge Saccharose gegenüber Cu), und durch Glucose von 0,75 auf 0,49 (bei 7,9fachem Überschuß). Man kann daher Fe^{3+} und Cu^{2+} durch aufsteigende Chromatographie (Entwicklung des Chromatogramms mit Ammoniumsulfidlösung) sehr wohl trennen.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 501—502 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Technolog. Inst. d. Nahrungsmittelind., Moskau. A. v. Wilpert

Kobalt. Nach R. N. Golovaty, V. V. Oščapovskij und N. N. Chudjakova[1] kann man durch Fällungschromatographie Spuren von Co^{2+} in Gegenwart großer Mengen Ni, Fe, Cu, Mo und V nachweisen. Als beste Adsorbentien erwiesen sich β-Nitroso-α-naphthol (ohne Trägersubstanz) und der Anionit „VS" („BC"), der mit einer Lösung von β-Nitroso-α-naphthol getränkt ist. Während das Co-Nitrosonaphtholat in verdünnten Mineralsäuren schwer löslich ist, lösen sich die entsprechenden Verbindungen von Ni, Fe und Cu in sauren Lösungen. Man bringt einige Tropfen der Prüflösung auf die chromatographische Säule (Höhe 5—7 cm, ⌀ 5—8 mm) und wäscht nach dem Einsickern (3—5 min) die Lösung mit 5—10 Tr. Wasser nach: eine rotbraune Zone zeigt Co an. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt 0,06 μg Co in 1 Tr. der Lösung, am besten bei p_H 6—7. In Gegenwart von Ni entwickelt man das Chromatogramm mit 0,1 n Salzsäure, die die Ni-Verbindung zersetzt. Fe stört: man oxydiert es (falls Fe^{2+} vorliegt) und führt es in die Pyrophosphatkomplexverbindung über. Dergestalt kann man 0,07 μg Co in 2000fachem Fe^{3+}-Überschuß nachweisen. Bei 50fachem Ni-Überschuß sind 0,125, bei 5000fachem noch 0,25 μg Co nachweisbar. — Zur *colorimetrischen Bestimmung von Kobalt in Nickelsalzen* verfährt man wie oben, wäscht das Ni-Nitrosonaphtholat mit 0,1 n Salzsäure bis zur negativen Reaktion mit Dimethylglyoxim heraus, löst die Co-Verbindung in 10—12 ml Alkohol, setzt 3 ml 10%iger Citronensäurelösung und 5 ml konz. (25%iges) Ammoniak hinzu, verdünnt auf 45 ml, setzt noch 3 ml alkalischer β-Nitroso-α-naphthollösung hinzu, füllt zur Marke (50 ml) auf und colorimetriert. Beleganalysen zeigen befriedigende Übereinstimmung der chromatographischen Co-Bestimmung mit der Bestimmung nach dem Rhodanidverfahren.

[1] Ukrain. chim. Ž. **24**, 491—494 (1958) [Ukrainisch]. Univ. u. Polytechn. Inst., Lwow-Lemberg. A. v. Wilpert

Trennung von Kobalt und Zink nach der Amalgammethode. G. N. Babkin[1] hat das von P. P. Cyb[2] beschriebene Amalgamverfahren überprüft und dabei festgestellt, daß eine vollständige Trennung von Zink und Kobalt nicht erreicht wird. Die Analysenfehler sind zum Teil sehr groß. Versuche, Zink und Kobalt durch Filtration des Amalgams zu trennen, ergeben keine reproduzierbaren Werte. Reines Zinkamalgam läuft vollständig durch eine G 2-Glasfritte, während reines Kobaltamalgam als halbfeste Masse zurückbleibt. Ein Gemisch von Zink- und Kobaltamalgam läßt sich jedoch auf diese Weise nicht trennen.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 808—810 (1958) [Russisch]. Inst. chem. Wiss. der Akad. Wiss. KazSSR. — [2] Zavodskaja Laborat. **16**, 1419 (1950); vgl. diese Z. **139**, 126 (1953). K. Hertzog

Nickel und Silber lassen sich mit *Kaliumhexacyanokobaltat(III) durch radiometrische Titration* bestimmen, wie U. Stürzer[1] berichtet. Der Verf. verwendete eine 0,1252 n $K_3[^{60}Co(CN)_6]$-Lösung mit einer spezifischen Aktivität von etwa 5 μC/g als Maßlösung. Das Präparat war nach einer Vorschrift von A. Benedetti-Pichler[2] hergestellt worden. Da sich in neutraler Lösung kolloidale Fällungen bilden, wurde in salpetersaurer Lösung gearbeitet. Nach Zusatz einer bestimmten

Menge der aktiven Maßlösung wurde die Aktivität der überstehenden Lösung mit einem Flüssigkeitszählrohr ermittelt, und der Endpunkt der Titration graphisch aus dem Diagramm „Aktivität der überstehenden Lösung"/„Milliliter Maßlösung" bestimmt. Auch die umgekehrte Titration war möglich, dabei wurden jedoch für Nickel bei Gegenwart größerer Kaliummengen etwas zu hohe Werte gefunden.

[1] Kernenergie **1**, 817—819 (1958). Inst. angew. Radioaktivität, Leipzig. — [2] Diese Z. **70**, 258 (1927). KLAUS BRODERSEN

Zur spektrophotometrischen Bestimmung von Palladium verwenden A. K. MAJUMDAR und M. M. CHAKRABARTTY[1] *Bismuthiol I (2,5-Dimercapto-1,3.4-thiodiazol)* als Farbreagens. Palladium reagiert mit Bismuthiol I unter Bildung einer komplexen Farbverbindung, die jedoch kein ausgesprochenes Absorptionsmaximum zeigt. Die Reaktionspartner sind im Verhältnis 1 : 1 an der Komplexbildung beteiligt. Die Bildungskonstante sowie die Dissoziationskonstante der roten Farbverbindung (jeweils bei 25° C) sind mit $2{,}33 \cdot 10^5$ bzw. $4{,}29 \cdot 10^{-5}$ angegeben. — *Ausführung der Farbreaktion.* Die Probelösung wird in einem 25 ml-Meßkolben mit 4 ml 0,25%iger Bismuthiol I-Lösung versetzt (250 mg des Reagenses werden in möglichst wenig 0,1 n Natronlauge gelöst und mit Wasser auf 100 ml verdünnt) und auf p_H 6—10 eingestellt. Man gibt 2,5 ml Äthanol zu, füllt mit Wasser zur Marke auf, mischt gut durch und mißt die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung bei 400 mμ unter Verwendung von 1 cm-Küvetten. Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Im Bereich von 0,8 bis 8,0 μg Pd/ml folgt die Kurve dem Beerschen Gesetz. Bei der Bestimmung von 100 μg Pd/25 ml Endlösung dürfen folgende Fremdionen zugegen sein: Jeweils 50,0 μg Co^{2+}, Ni^{2+}, Be^{2+}, TiO^{2+}, Sn^{4+}; 100,0 μg Mn^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+}, Zr^{4+}, Cd^{2-}, Bi^{3-}; 200.0 μg Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, F^-, Br^-, J^-, $S_2O_3^{2-}$, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, BO_3^{3-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, Oxalat, Benzoat, Salicylat; 160,0 μg Th^{4+}, Pb^{2+}; 8,0 μg Ru^{3+}; 4,0 μg Rh^{3+} oder 250,0 μg Cl^-, NO_3^-, NO_2^-, SO_4^{2-}, Acetat, Formiat, Citrat, Tartrat. Zur Maskierung dieser Ionen muß die Probelösung zusätzlich mit 5 ml 1%iger ÄDTA-Lösung versetzt werden. Platin, Gold, Kupfer, Chrom, Eisen, Quecksilber, Silber, Thallium, Uran, Vanadat und Cyanid stören die Farbreaktion und müssen vorher abgetrennt werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 372—376 (1958). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). K. MACHNER

Eine chromatographische Methode zur quantitativen Trennung von Makromengen der nichtflüchtigen Platinmetalle Platin, Palladium, Iridium und Rhodium wird von D. B. REES-EVANS, W. RYAN und R. A. WELLS[1] beschrieben. Die Trennung findet in mit Cellulose (Whatman) gefüllten 15 cm langen Glassäulen (innerer ⌀ 1,8 ± 0,1 cm) statt. Als Lösungsmittel dienen eine saure und eine oxydierende Mischung. Die erste besteht aus Hexon, das 3% (Vol./Vol.) konz. Salzsäure enthält. Die zweite weist zusätzlich einen Gehalt an Chlordioxyd auf (100 ml von 4% konz. Salzsäure enthaltendem Hexon, Isobutylmethylketon) (a) werden zu einer Mischung von 4 g Natriumchlorat und 12 g Cellulosepulver gegeben, nach dem Dekantieren wird mit dem gleichen Volumen von a versetzt. Die Platinmetalle, die je Komponente bis zu 100 mg in verschiedenen Mengenverhältnissen vorliegen können, werden in Form ihrer Chlorokomplexe unter Beachtung des Valenzzustandes aufgegeben. Die oxydierenden bzw. reduzierenden Bedingungen sind vor allem bei Anwesenheit von Iridium wichtig. Im ersten Falle wird Iridium zusammen mit Platin eluiert, im zweiten Falle bleibt es in der Säule zunächst zurück und kann von Platin und Palladium abgetrennt werden. Die Trennung einer mit Zinkchlorid versetzten 4-Komponentenmischung läuft so ab: unter

oxydierenden Bedingungen erscheinen Platin + Iridium + Zink. Das langsamer wandernde Palladium bildet die zweite Fraktion. Rhodium ist fast unbeweglich und muß mit Wasser eluiert werden. Platin und Iridium werden in einer zweiten Säule unter reduzierenden Bedingungen getrennt. Die Endbestimmung der Metalle erfolgt gravimetrisch: Palladium wird als Dimethylglyoxim, die anderen werden nach Verbrennen im Wasserstoffstrom als Metalle gewogen. — Die Analysenergebnisse von 14 Mischungen werden mitgeteilt. — Die Arbeitsweisen zur *Trennung von Platin + Iridium, Palladium und Rhodium, von Platin und Iridium*, sowie weiterer 2-Komponentenmischungen sind im einzelnen beschrieben.

[1] Analyst **83**, 356—361 (1958). Chem. Res. Lab., Teddington, Middlesex (England). D. JENTZSCH

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Eine neue Apparatur zur Halbmikro- und Mikrobestimmung von aktivem Wasserstoff in organischen Verbindungen beschreibt M. SOUČEK[1]. Hierzu wird an die Zerewitinoff-Apparatur, die aus einem Reaktionskölbchen und einer Meßbürette besteht, ein Kompensationsmanometer angeschlossen. Das bei der Bestimmung entstehende Gas drückt die Manometerflüssigkeit zunächst nach oben. Man läßt nun von der Sperrflüssigkeit in der Meßbürette soviel ab, bis im Manometer wieder Gleichstand erreicht ist und liest dann das genaue Volumen an der Bürette ab. — *Arbeitsweise.* Die Probe wird in ein Glasnäpfchen, in das ein Eisendraht eingeschmolzen ist, eingewogen. Hierauf werden die Meßbürette und das Manometer mit Dibutyl- oder Diamyläther als Sperrflüssigkeit gefüllt. Dann pipettiert man in das Reaktionsgefäß 2 ml Lösungsmittel und 1,5 ml Grignard-Reagens oder Lithiumalanat in Dibutyläther, hängt das Probenäpfchen in das Reaktionsgefäß und leitet 15 min Stickstoff durch die Apparatur. Man schließt alle Hähne und läßt, sobald die Manometerflüssigkeit konstant bleibt, das Näpfchen mit Hilfe eines Magneten in die Reagenslösung fallen, die dann magnetisch gerührt wird. Nach 15 min senkt man die Sperrflüssigkeit in der Meßbürette so lange, bis sich im Manometer der ursprüngliche Druck eingestellt hat und liest das genaue Volumen ab.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **23**, 554—557 (1958). Chem. Listy **50**, 323 (1956). Chem.-technol. Hochschule Pardubice (ČSR). G. KAINZ

Über die Kohlenstoffbestimmung in organischen Substanzen nach der maßanalytischen Bariumcarbonatmethode berichten R. BELCHER, J. H. THOMPSON und T. S. WEST[1]. Auf Grund einer kritischen Überprüfung verschiedener Fehlerquellen verwenden Verff. zur CO_2-Absorption 0,05 n Barytlauge mit 20% Bariumchlorid und titrieren mit Salzsäure bei Gegenwart von o-Kresolphthalein als Indicator zurück. Zur Verbrennung findet eine bereits früher beschriebene[2] Apparatur Anwendung. Auf die Möglichkeit zur Kombination mit einer gleichzeitigen titrimetrischen Wasserstoffbestimmung nach der Succinylchloridmethode wird hingewiesen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 309—315 (1958). Univ. Birmingham (England). — [2] BELCHER, R., J. H. THOMPSON u. T. S. WEST: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 148 (1958); vgl. diese Z. **168**, 126 (1959). H. GARSCHAGEN

Stickstoff. *Über eine Schnellbestimmung von Stickstoff nach dem Prinzip von* DUMAS berichtet I. K. H. OTTER[1]. *Apparatur.* In ein Verbrennungsrohr ist ein zweites Rohr, dessen Durchmesser die Hälfte des äußeren Rohres beträgt, eingeschmolzen.

Zum inneren Rohr führt im 1. Drittel eine Einleitungscapillare. Das innere Rohr kann vorne mit einem Stopfen verschlossen werden; die andere Seite ist offen. Das äußere Rohr ist vorne mit einem Kappenschliff versehen und mit einem Azotometer verbunden. Das hintere Ende des Rohres ist verschmolzen. Im inneren Rohr befinden sich am offenen Ende von hinten nach vorn: ein Pfropf mit Kupferwolle, eine 15 mm lange Schicht von Kupferoxyd, ein Schiffchen mit der Probe und ein Schiffchen mit Kupferoxyd. Der Raum zwischen den beiden Rohren ist mit einer 50 mm langen Schicht Kupferoxyd, 30 mm Kupfer und 50 mm Kupferoxyd gefüllt. Die Einleitungscapillare ist über einen Absperrhahn mit einem Kohlendioxydentwickler verbunden. — *Arbeitsweise.* 3—7 mg Probe werden in ein Schiffchen eingewogen, mit Kupferoxyd überschichtet und in das innere Verbrennungsrohr eingeführt. Davor stellt man ein zweites Schiffchen mit Kupferoxyd, um rückschlagende Dämpfe zu oxydieren. Dann verschließt man das innere Rohr mit einem Stopfen und schließt das Verbrennungsrohr an den Kohlendioxydentwickler sowie an das Azotometer an. Nach Durchleiten von Kohlendioxyd öffnet man den Hahn zum Azotometer und erhitzt das Verbrennungsrohr mit breiter Flamme. Sobald im Azotometer Mikroblasen auftreten, wird der Kohlendioxydstrom abgestellt und das Stickstoffvolumen abgelesen.

[1] Nature (London) **182**, 656—657 (1958). Fisons Pest Control, Ltd., Nr. Saffron Walden, Essex (England). G. Kainz

Bei der Mikrostickstoffbestimmung nach Dumas verwenden S. Mizukami, K. Miyahara und K. Numoto[1] zur Entfernung von Sauerstoff und Stickstoffoxyden an Stelle der bei 500°—600° C erfolgenden Reduktion mittels Kupfer mit bestem Erfolg trockenes Raney-Nickel. Hierbei wird die Dissoziation $2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$, welche bei der Kupfermethode oberhalb 600° C auftritt, vermieden.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **78**, 842—845 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Sionogi & Co., Ltd. (Japan). H. Garschagen

Eine Mikro-Kjeldahl-Methode zur Bestimmung von Stickstoff in organischen Verbindungen mit Stickstoff-Stickstoff- und Stickstoff-Sauerstoff-Bindungen, bei der die Dickinsonsche Methode[1] modifiziert wird, beschreiben A. Steyermark, B. E. McGee, E. A. Bass und R. R. Kaup[2]. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von *Azo- und Nitroverbindungen, Oxinen, Isoxazolen, Hydrazinen, Hydrazonen* und, etwas abgeändert, von *Nitraten,* während die Werte für Ringstickstoff (z. B. in Pyrazolonen, 1,2-Diazinen und 1,2,3-Triazolen) nicht einwandfrei reproduzierbar sind. — *Ausführung.* 5—8 mg der zu untersuchenden Substanz werden mit 0,2 ml 98—100%iger Ameisensäure und 0,1 ml konz. Salzsäure (D 1,18) in einem Mikro-Kjeldahl-Kolben (30 ml) auf dem Wasserbad auf 80—85° C erwärmt, bis sich alles gelöst hat. Man setzt 80 mg stickstofffreien Zinkstaub zu, schüttelt 2 min und erhitzt nochmals 5 min. Dann gibt man 40 mg Eisenpulver zur Probe, schüttelt 2 min, fügt 0,1 ml konz. Salzsäure und 0,15 ml Äthanol zu und erhitzt 5 min auf dem Wasserbad. Um alles Eisenpulver zu lösen, gibt man alle 5 min 0,1 ml konz. Salzsäure in das Gemisch, dann vorsichtig 1,0 ml konz. Schwefelsäure (D 1,84), und erwärmt weiter, bis die Gasentwicklung aufgehört hat. Dann setzt man 0,65 g Kaliumsulfat, 0,016 g Quecksilberoxyd und nochmals 0,5 ml konz. Schwefelsäure zu und erhitzt 4 Std. Danach schließt man die Probe an eine Mikro-Destillationsapparatur an, setzt 7,5 ml Natriumhydroxyd-Natriumthiosulfatmischung zu, destilliert das Ammoniak in vorgelegte Borsäurelösung, die schließlich mit 0,01 n Salzsäure mit Bromkresolgrün-Methylrot zurücktitriert wird[3]. — Zur *Bestimmung der Nitrate* versetzt man 5—8 mg Substanz mit 35 mg Salicylsäure und 1 ml konz. Schwefelsäure und läßt 30 min stehen. Dann fügt man 100 mg krist. Natriumthiosulfat zu, läßt nochmals 10—15 min stehen und kocht die

Mischung nach Zugabe von 0,65 g Kaliumsulfat und 0,016 g Quecksilberoxyd 4 Std lang. Die Destillation wird, wie oben beschrieben ausgeführt. — Bei allen Bestimmungen laufen Blindproben nebenher.

[1] Dickinson, W. E.: Analyt. Chemistry **26**, 777 (1954); **30**, 992 (1958); vgl. diese Z. **145**, 219 (1955); **166**, 286 (1959). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 1561—1563 (1958). Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N. J. (USA). — [3] Steyermark, A.: Quantitative Organic Microanalysis, Blakiston Philadelphia, S. 134—155, 1951.

Ursula Baumann

Eine Mikromethode zur Bestimmung von Phosphor in organischen Verbindungen wurde von R. Belcher und A. M. G. Macdonald[1] ausgearbeitet. Die Probe wird in einem verschlossenen Kolben, der mit Sauerstoff gefüllt ist, verbrannt, wie dies erstmals von W. Hempel[2] beschrieben wurde. Die entstandenen Phosphoroxyde werden in alkalischer Hypobromitlösung absorbiert, wobei sie gleichzeitig zu Phosphat oxydiert werden. Die Bestimmung erfolgt nach Fällung als Chinolin-Phosphormolybdat titrimetrisch. Chininhypophosphit ergibt nach dieser Methode zu tiefe Resultate. — *Arbeitsweise.* 3—6 mg Probe werden auf ein Filterpapier (2,5 × 2,5 cm) gebracht. Das Papierstück wird zusammengefaltet in eine Platinspirale gegeben, die sich am Schliffstopfen eines 250 ml-Erlenmeyer-Kolbens befindet. In den Kolben gibt man 5,0 ml einer 0,5 n Natronlauge, 4 ml gesätt. Bromlösung und spült den Kolben mit Sauerstoff aus. Dann zündet man das Papierstück an, verschließt sofort den Kolben und dreht ihn um. Nachdem die Verbrennung beendet ist, schüttelt man 10 min um, öffnet den Kolben und spült Stopfen und Spirale mit 5 ml Wasser ab. Falls Fluorid anwesend ist, setzt man 200—300 mg Borsäure zu. Dann neutralisiert man mit etwa 2,5 ml 1 n Salzsäure, kocht zur Entfernung von Brom auf und fügt 70—90 g Citronensäure hinzu. Bei Anwesenheit von Fluorid setzt man statt fester Citronensäure 2 ml einer 10%igen Citronensäurelösung zu. Zur Fällung des Phosphats versetzt man mit 5 ml Chinolinmolybdatlösung. Zur Herstellung dieser Lösung kocht man 150 g Molybdäntrioxyd mit 30 g NaOH in 500 ml Wasser 30 min, filtriert und fügt 460 ml konz. Salzsäure und 1—2 Tr. 100%ige Wasserstoffperoxydlösung hinzu. Dann löst man 28 ml destilliertes Chinolin in 600 ml Salzsäure (1:1), gießt beide Lösungen zusammen und filtriert. Die mit Phosphat entstandene Fällung wird 3mal mit je 5 ml Wasser auf eine Papierpulpe (1—1,5 cm stark) gebracht und mit Wasser solange gewaschen, bis das Waschwasser neutral gegen Lackmus reagiert. Die Fällung wird mit einem Überschuß von 0,1 n Natronlauge versetzt und der Überschuß an Lauge mit 0,05 n Salzsäure zurücktitriert. 1 ml 0,1 n Natronlauge entspricht 0,119 mg Phosphor.

[1] Talanta (London) **1**, 185—188 (1958). Univ. Birmingham (England). — [2] Z. angew. Chem. **13**, 393 (1892); vgl. diese Z. **32**, 477 (1893). G. Kainz

Die Mikrobestimmung von Sauerstoff in organischen Verbindungen wird von J. P. Dixon[1] modifiziert. Die Bestimmung des durch Pyrolyse gebildeten Kohlenmonoxyds erfolgt nach Oxydation zu Kohlendioxyd gravimetrisch (vgl. W. Zimmermann[2]). Die Pyrolyseprodukte von schwefelhaltigen Substanzen, wie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Kohlenstoffoxysulfid, werden durch Kupfer bei 900° C entfernt. Wasserstoff, der vor allem bei der *Pyrolyse von Erdöl* entsteht, stört die gravimetrische Bestimmung nicht. Gegenüber der Apparatur von W. Zimmermann[2] ergeben sich folgende Änderungen: An das Pyrolyserohr, das mit Carbosorb gefüllt ist, schließt ein 25 cm langes Rohr mit Kupfer (900° C) an. Darauf folgt ein 15 cm langes Rohr mit Kupferoxyd (650° C).

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 141—147 (1958). Shell Res. Ltd., Thornton Res. Centre, Chester (England). — [2] Diese Z. **118**, 258 (1939). G. Kainz

Eine Submikromethode zur Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen teilen R. Belcher, R. L. Bhasin, R. A. Shah und T. S. West[1] mit. Nach Zersetzung der Substanz bei 275—280° C mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von wasserfreiem Bariumchlorid wird das dabei entstehende Bariumsulfat in ammoniakalischer ÄDTA-Lösung gelöst und der Überschuß von ÄDTA zurücktitriert. Die Ergebnisse sind auf $\pm 0{,}2\%$ genau. — *Arbeitsweise.* 50 μg Substanz werden in ein Zersetzungsröhrchen (1,3 × 7,5 cm) gebracht. Dazu gibt man etwa 200 μg wasserfreies Bariumchlorid (6 Std bei 200° C entwässert) und 50 μl Salpetersäure (D 1,5) und schmilzt ab. In einem Heizblock wird über Nacht (oder mindestens 7 Std) auf 275—280° C erhitzt. Nach dem Abkühlen zentrifugiert man 5 min, öffnet das Rohr, spült die Wandungen mit 1 ml Wasser, zentrifugiert nochmals 1 min und bringt den Inhalt des Röhrchens im Heizblock bei 100—110° C zur Trockne. Mit 1 ml verd. Salzsäure (1 : 300) wird noch 30 min auf 90—100° C gehalten. Man läßt abkühlen und zentrifugiert nach 2 Std 5 min lang. Die überstehende Flüssigkeit wird abgehebert und durch eine Filterpapiermasse filtriert, der Bariumsulfatniederschlag wird 2 mal mit je 1 ml verd. Salzsäure und 2 mal mit 0,5 ml Wasser gewaschen und das Waschwasser ebenfalls filtriert. Die Papiermasse wird in das Röhrchen zurückgebracht. Dazu werden 100 μl 0,02 m ÄDTA-Lösung sowie 2 Tr. konz. Ammoniak und ein Platintetraeder (Siedesteinchen) gegeben. Man erhitzt in 4—5 min im Heizblock, der eine Temperatur von 130—135° C hat, zum Sieden und läßt 5 min kochen. Danach läßt man abkühlen, fügt nochmals 1 Tr. Ammoniak dazu und wiederholt das Erhitzen. Nach dem Erkalten wird 1 min zentrifugiert und der Überschuß an ÄDTA mit 0,01 m Magnesiumchlorid-Maßlösung zurücktitriert. Als Indicator werden je 1 Tr. 0,1%ige äthanolische Solochromschwarz T-Lösung, 0,05%ige Dimethylgelblösung in Äthanol und konz. Ammoniak zugesetzt. Die Farbe schlägt von Grün nach Rot um.

[1] J. chem. Soc. (London) **1958**, 4054—4056. Univ. Birmingham (England).

Margot Zimmermann

Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Jod in organischen Verbindungen wird von W. Kirsten und S. Ehrlich-Rogozinsky[1] angegeben. Als Aufschlußgemisch wird das von E. Abramson und E. Kahane[2] vorgeschlagene Gemisch von konz. Salpetersäure, Perchlorsäure und Schwefelsäure verwendet. Der Aufschluß wird in einem Stehkolben durchgeführt. Darauf befindet sich ein Schliffaufsatz mit Absorptionsflüssigkeit. Zur Absorption der entstehenden Joddämpfe wird Hypochloritlösung verwendet. Nach Zerstörung des Hypochlorits durch Kochen wird das gebildete Jodat jodometrisch bestimmt. — *Arbeitsweise.* Der Absorptionsaufsatz wird mit 2 ml Wasser, 1 ml Pufferlösung (Eisessig mit 1 n Natronlauge auf p_H 4,5 gepuffert) und 2 ml 5%iger Natriumhypochloritlösung beschickt. In den Reaktionskolben gibt man 4—5 mg Probe, 1,5 ml Oxydationsgemisch (20 ml konz. Salpetersäure + 30 ml 72%ige Perchlorsäure + 5 ml konz. Schwefelsäure), setzt den Schliffaufsatz auf und erhitzt langsam. Nach dem Auftreten von weißen Nebeln wird noch 3—5 min weiter digeriert. Dann spült man die Absorptionslösung quantitativ in den Aufschlußkolben, verdünnt auf 50—60 ml, setzt 5 ml Pufferlösung (90 g Natriumdihydrogenphosphat in 180 ml Wasser) hinzu und kocht 5 min. Nach dem Abkühlen gibt man 5 ml einer 10%igen Natriumjodidlösung hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat.

[1] Chemist-Analyst **47**, 58—59 (1958). Univ. Uppsala (Schweden) und Weizman Inst., Rehovoth (Israel). — [2] Bull. soc. chim. France **1948**, 1146.

G. Kainz

2. Qualitative und quantitative Analyse

Eine schnelle Verbrennung von organischen Verbindungen wird von I. K. H. Otter[1] angegeben. Die Verbrennung erfolgt in einem geschlossenen System über Platinkontakten. — *Apparatur.* Diese besteht aus einem Verbrennungsrohr, das auf der einen Seite zugeschmolzen, auf der anderen Seite an eine große Quarzkugel angesetzt ist. Die Quarzkugel ist mit einem Schliff versehen, an dem ein Vorlagegefäß angeschlossen ist. — *Arbeitsweise.* Vor der Verbrennung wird die Apparatur mit Sauerstoff gespült. Hierauf bringt man die Einwaage sowie einen Platinkontakt in das Verbrennungsrohr ein und beschickt die Vorlage mit Absorptionslösung. Man erhitzt zuerst den Platinkontakt und schließlich die Substanz. Flüssige Substanzen müssen zunächst gekühlt werden bis der Kontakt rotglühend ist. Nach der Verbrennung werden die Absorptionsvorlage sowie die Kontakte gewaschen und das zu bestimmende Element nach einer konventionellen Methode ermittelt.

[1] Nature (London) **182**, 393 (1958). Fisons Pest Control, Ltd., Nr. Saffron Walden, Essex (England). G. Kainz

Pyrohydrolytische Spaltungen organischer Verbindungen dienen nach F. Feigl[1] als *Grundlage für selektive Nachweise*[2] der Verbindungen wie auch der darin enthaltenen funktionellen Gruppen. Die Pyrohydrolyse kann durch trockenes Erhitzen an der Luft mit oder ohne Zusatz von wasserabspaltenden Mitteln vorgenommen werden. Als wasserabspaltende Mittel können verwendet werden: a) das feste Dihydrat der Oxalsäure bei 80—105°C; b) feste Hydrate von Metallsulfaten (z. B. $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ und $MnSO_4 \cdot H_2O$) bei 100—200°C; c) Schmelzen von hydratischer Oxalsäure bei 120—160°C; d) geschmolzene Bernsteinsäure und Phthalsäure (durch Anhydridbildung) oberhalb 210°C. Als Beispiele werden die Spaltungen einer Anzahl organischer Verbindungen angeführt; dabei sind die Temperatur und die als wasserabspaltendes Mittel zugesetzte Substanz angegeben. Die Nachweise sollen mit kleinen Probemengen nach Art der Tüpfelanalyse durchgeführt werden; nähere Angaben werden nicht gemacht.

[1] Angew. Chem. **70**, 166—167 (1958). Lab. Prod. Mineral., Minist. Agric., Rio de Janeiro (Brasilien). — [2] Vgl. dazu diese Z. **168**, 125 (1959). F. Schärtl

Über Farbreaktionen ungesättigter organischer Verbindungen berichtet L. Rosenthaler[1] im Anschluß an die 1. Mitteilung[2]. Die Reagentien wurden in einer Menge von etwa 50 mg verwendet. Bei in Wasser schwer löslichen Stoffen wurde der Lösung etwas Äthanol hinzugefügt. — Farbreaktionen ungesätt. Verbindungen mit Reagentien in *alkalischer* Lösung sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

	Reagentien			
	Nitroprussidnatrium und Lauge	m-Dinitrobenzol und Lauge	4-Chlor-1,3-dinitrobenzol und Lauge	m-Dinitrobenzoesäure in alkalischer Lösung
Citral	blutrot			lila, rotlila
Citronellol	rotbraun			
Essigsäurevinylester	purpurn	blutrot	lila, lilarot	lila, lilarot madeira
Limonen		lila		
Linolsäure		lilarot	madeira	lilarot
Oleylamin		lila, lilarot		lilarot

Tabelle 1 (Fortsetzung)

	Reagentien			
	Nitroprussidnatrium und Lauge	m-Dinitrobenzol und Lauge	4-Chlor-1,3-dinitrobenzol und Lauge	m-Dinitrobenzoesäure in alkalischer Lösung
Vinyläther	blutrot	lila		lila, rotbraun
Ölsäure			vorübergehend lila	lila
Citronellal				lila
Cyclohexen				vorübergehend lila
Geraniol				erst schwach, dann stärker lila
Methylheptenon				lila, madeira

Farbreaktionen mit den Reagentien Phloroglucin, Pyrrol und Indol in *salzsaurer* Lösung sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tabelle 2

	Reagentien		
	Phloroglucin-Salzsäure	Pyrrol-Salzsäure[1]	Indol-Salzsäure (Konz. 1:100)[2]
Citronellol	rot		
Citral	rot		
Linolsäure	lila (n. d. Erwärmen)		
Anethol	gelbrot, rot, rosa		orange (trüb), gelbrot
Methylheptenon	gelbrot, blutrot		
Allylsenföl	gelbrot, rosa		
Cinchonaalkaloide	hellgrün		
Eugenol		rosa (verschwindet bald)	himbeerfarben
Safrol		rosa (verschwindet bald)	rotlila
Methyleugenol		rosa (verschwindet bald)	sofort himbeerfarben
Isoeugenol			sofort rotgelb
Terpineol			hellgelb, schwach gelbrot
Zimtalkohol			stark orange (trüb)

[1] 1%ige äthanolische Pyrrollösung und Salzsäure 1,19.

[2] 1 g der Eisessiglösung der ungesätt. Verbindungen wurde mit 5 Tr. einer 1%igen Indol-Eisessiglösung und 2 g Salzsäure (1,19) vermischt.

Entgegen der Auffassung von K. KOBERT[3] ergeben auch ungesätt. Verbindungen, die keine Allylgruppe enthalten, mit Phloroglucin-Salzsäure eine Rotfärbung, wie z. B. bei *Fenchon* und *Thujon* vom Verf. nachgewiesen werden konnte. — Im 2. Teil der Arbeit wird über *Analogien in den Farbreaktionen von Aldehyden und ungesätt. Verbindungen* berichtet und darauf hingewiesen, daß Reagentien wie z. B. Nitroprussidnatrium, Phloroglucin-, Pyrrol- und Indol-Salzsäure, ferner fuchsinschweflige Säure und m-Phenylendiamin sowohl mit Aldehyden als auch mit ungesätt. Verbindungen entsprechende Farbreaktionen ergeben.

[1] Pharmac. Acta Helvetiae **33**, 269—273 (1958). — [2] Chem. Rundschau (Solothurn) im Druck. — [3] Diese Z. **46**, 711 (1907). B. SCHÜHLEIN

Mit der Bestimmung von gesättigten Kohlenwasserstoffen, *die in geringer Menge in aromatischen Kohlenwasserstoffen* enthalten sind, befassen sich J. C. S. WOOD, C. C. MARTIN und M. R. LIPKIN[1]. Hierzu wird die aromatische Probe einmal mit einem gesätt. Kohlenwasserstoff von geringem Brechungsindex, ein zweites Mal mit einem gesätt. Kohlenwasserstoff von hohem Brechungsindex versetzt. Nach Entfernung der aromatischen Verbindungen durch Säurebehandlung wird der Brechungsindex der beiden Raffinate gemessen. Unter der Annahme, daß sich der Brechungsindex eines Gemisches additiv aus den Werten der einzelnen Komponenten zusammensetzt, kann aus der Differenz zwischen Raffinat und der reinen zugesetzten Verbindung der Prozentgehalt der aromatischen Probe an gesätt. Verbindungen berechnet werden. — *Arbeitsweise.* Es werden 10 ml Probe mit 1 ml Isooctan versetzt, nachdem man zuvor den Brechungsindex von Isooctan bestimmt hat (a). Dann versetzt man 10 ml Probe mit 1 ml trans-Decalin, wobei auch von diesem der Brechungsindex vorher bestimmt worden ist (b). Nun entfernt man die aromatischen Verbindungen durch Säurebehandlung nach der ASTM-Methode D 1019 und bestimmt den Brechungsindex der beiden Raffinate (a_1 bzw. b_1). Die Berechnung erfolgt nach der Gleichung: Prozente Verunreinigung $= 10x/(1 - x)$, wobei $x = 1 - x\,(b_1 - a_1)/(b - a)$ ist.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1530—1534 (1958). Sun Oil Co., Marcus Hook, Pa (USA). G. KAINZ

Über Farbreaktionen von Alkoholen und Ketonen mit fuchsinschwefliger Säure berichtet L. ROSENTHALER[1]. Verf. hat die Angaben verschiedener Autoren (die sich vielfach widersprechen) über das Verhalten einer Reihe von Alkoholen und Ketonen gegenüber fuchsinschwefliger Säure kritisch überprüft und zeigt, daß Reaktionen mit der Säure von der Zusammensetzung des Reagenses einschließlich der Beschaffenheit des Fuchsins abhängig sind. Als Fuchsin sollte das Reagens von Merck oder ein diesem entsprechendes Präparat verwendet werden. Die Hauptunterschiede zwischen den verschiedenen Reagentien sind durch verschiedene p_H-Werte und den mehr oder minder größeren Überschuß an schwefliger Säure bedingt. Um vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, muß daher bei allen Angaben über Reaktionen mit fuchsinschwefliger Säure auch die genaue Zusammensetzung des Reagenses vermerkt werden.

[1] Mitt.-Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **49**, 237—241 (1958). K. MACHNER

Sulfhydrylgruppen. *Die Reaktion von N-Äthylmaleinimid mit Sulfhydrylgruppen* läßt sich nach E. ROBERTS und G. ROUSER[1] spektralphotometrisch bei 300 mμ verfolgen. N-Äthylmaleinimid besitzt nämlich bei dieser Wellenlänge ein Absorptionsmaximum. Die Abnahme der Absorption ist proportional der Konzentration der Sulfhydrylverbindung, die isomolar mit dem Imid reagiert. — Zur quantitativen Reaktion von Cystein bei 25° C sind 2 min erforderlich.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1291—1292 (1958). City of Hope Med. Center, Duarte, Calif. (USA). G. KAINZ

In einer weiteren Arbeit gibt N. M. ALEXANDER[1] weitere Details zur *Bestimmung von Sulfhydrylgruppen mit N-Äthylmaleinimid.* Es können noch Sulfhydryl-Konzentrationen von 0,0001 m bestimmt werden. Die Methode eignet sich zur Bestimmung von Thiolgruppen in *Blut* und *Gewebeextrakten.* — *Arbeitsweise.* Die Thiolkonzentration der Probe soll zwischen 0,0001 und 0,0009 m liegen. Man setzt eine 0,1 m Lösung von Phosphatpuffer (p_H 6,8) sowie eine 0,001 m Lösung von N-Äthylmaleinimid zu und mißt die Extinktion der Lösung bei 300 mμ. In gleicher Weise mißt man die Absorption der Probelösung sowie der Reagenslösung. Die Abnahme der Absorption ist proportional der Sulfhydrylkonzentration.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1292 -1294 (1958). Veterans Administ. Hosp., West Haven, Conn., und Yale Univ., New Haven, Conn. (USA). G. KAINZ

Ein Verfahren zur Bestimmung organischer Sulfide auf Grund der quantitativen Bildung der Sulfoniumsalze beim Erhitzen mit Methyljodid wird von A. JA. AARNA und CH. A. SILLAND[1] beschrieben. Thiophen, Thianthren und Diphenylsulfid geben keine Sulfoniumsalze. Anisol, Guajacol und Trikresol beeinflussen die Bestimmung nicht. Mercaptane stören; sie sind durch Extraktion vorher zu entfernen. — Das Verfahren ermöglicht die Bestimmung der organischen Sulfide in Gegenwart ungesättigter und sauerstoffhaltiger Verbindungen. — *Ausführung.* Man erhitzt das Gemisch der Probe (enthaltend bis 0,5 mMol Sulfide) mit 3—5 ml CH_3OH und 5 mMol CH_3J (10fache Menge im Verhältnis zu den Sulfiden) in einer dickwandigen Ampulle 2—3 Std auf 100° C, überführt das Gemisch in einen Scheidetrichter (Nachwaschen), trennt das unverbrauchte CH_3J von der wäßrigen Schicht und extrahiert das freie J und die Methyljodidreste mit Chloroform, danach mit Äther. Daraufhin führt man die wäßrige Lösung in einen 250 ml-Meßkolben über, füllt zur Marke auf, mischt und entnimmt 50 ml für die Titration; man fügt 10 ml 0,05 n $AgNO_3$-Lösung hinzu, erhitzt zum Sieden, verdünnt auf etwa 100 ml, setzt einige Milliliter konz. Salpetersäure hinzu und koaguliert das AgJ durch Sieden. Den Überschuß an $AgNO_3$ titriert man nach VOLHARD mit 0,05 n NH_4SCN-Lösung in Gegenwart von Fe-Alaun als Indicator zurück. — In einer zweiten Portion (50 ml) der Lösung titriert man das gebildete HJ mit 0,05 n Alkalilösung in Gegenwart von Methylrot. Die Menge Sulfid ergibt sich aus der Differenz zwischen Silber- und Laugenverbrauch.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 473—475 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Polytechn. Inst., Tallinn (Reval, Estland). A. v. WILPERT

Sekundäre Amine und Mercaptane können nach E. P. PRZYBYLOWICZ und L. B. ROGERS[1] nach der früher beschriebenen Arbeitsmethode[2] in wasserfreier Lösung coulometrisch mit Quecksilber(II) titriert werden[3]. Zur Titration von *Diäthylamin, Di-n-propylamin, Morpholin, Cyclohexylamin* und *Di-n-butylamin* wird folgende *Arbeitsvorschrift* angegeben: 7,1 g $NaClO_4 \cdot H_2O$ werden in 100 ml Aceton-Schwefelkohlenstoff (3 + 1) gelöst (0,5 n Lösung) und in der Titrierzelle 10 min mit Stickstoff behandelt. An den amalgamierten Goldelektroden wird dann so lange Quecksilber(II) entwickelt bis die Quecksilberelektrode ein Potential von —200 mV gegen die gesättigte Kalomelelektrode angenommen hat. Nach Zugabe des Amins wird auf dieses Potential zurücktitriert. 0,005 ml Aminzugaben werden mit 20 mA titriert. Bei sehr kleinen Stromstärken (1 mA) steigt der Fehler über 1%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **18**, 596—606 (1958). Inst. Technol. Cambridge, Mass. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 799 (1956); vgl. diese Z. **154**, 288 (1957). — [3] Vgl. auch diese Z. **168**, 236 (1959). K. CRUSE

Aus Untersuchungen über die Basizität neutraler Stickstoffbasen und einer Reihe von Anionbasen *in Essigsäureanhydrid* von C. A. Streuli[1] läßt sich entnehmen, daß eine große Zahl solcher Basen bzw. Salze an der Glaselektrode titriert werden kann. Als Bezugselektrode wird die Ag/AgCl-Elektrode in mit Silber- und Lithiumchlorid gesätt. Essigsäureanhydrid verwendet. Titriert wird mit 0,05 n Überchlorsäure, die aus 4,2 ml 72%iger Überchlorsäure in 500 ml Eisessig durch Auffüllen auf 1 l mit Essigsäureanhydrid hergestellt wird. An Titrationskurven von über 40 verschiedenen Verbindungen wird festgestellt, daß die Kettenspannung für halbneutralisierte Lösungen den Dissoziationskonstanten in Wasser parallel gehen, daß sich aber Neutralbasen und Anionbasen durch verschiedene Koeffizienten unterscheiden, da letztere relativ zu den Neutralbasen in Essigsäureanhydrid stärker sind als in Wasser. Chloride sind neben Jodiden titrierbar, nicht aber neben Bromiden.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 997—1000 (1958). Amer. Cyanamid Co., Stamford, Conn. (USA). K. Cruse

Bei der Auftrennung von Gemischen aus aliphatischen Monoaminen, Diaminen oder Polyaminen verdient nach vergleichenden Untersuchungen von E. J. Herbst, D. L. Keister und R. H. Weaver[1] die Papierelektrophorese wegen ihrer höheren Trennleistungen den Vorzug vor der Papierchromatographie. Bei der letzten erwiesen sich von 50 untersuchten Laufmittelgemischen nur zwei als einigermaßen geeignet zur Trennung der als mikrobiologische Wuchsfaktoren bedeutsamen Di- und Polyamine *1,3-Propandiamin, 1,4-Butandiamin (Putrescin), N-(3-Aminopropyl)-1,4-butandiamin (Spermidin)* und *N,N'-(3-Aminopropyl)-1,4-butandiamin (Spermin)*, nämlich mit NaCl gesätt. Gemische aus Diäthylenglykolmonoäthyläther, Propionsäure und Wasser (70:15:15). Auch in diesen Fällen werden nur Spermin (R_f 0,11 bzw. 0,10) und Spermidin (R_f 0,22, 0,27) genügend scharf voneinander und von den Diaminen 1,3-Propandiamin (R_f 0,41; 0,40) und Putrescin (R_f 0,45; 0,48) getrennt, deren Flecken sich überlappen. Demgegenüber lassen sich Gemische von *Monoaminen (Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Butylamin, Amylamin)*, von *Diaminen (Äthylendiamin, 1,3-Propandiamin, Putrescin, Cadaverin, 1,6-Hexandiamin)* oder von *Polyaminen [Diäthylentriamin, N-(3-Aminopropyl)-1,3-propandiamin, Spermidin, N-(4-Aminobutyl)-1,4-butandiamin, Triäthylentetramin, Spermin]* papierelektrophoretisch in Citronensäurepuffer (p_H 6,5) oder Sulfosalicylsäurepuffer (p_H 4,0) in ihre Komponenten zerlegen (Anordnung nach Durrum, Papierstreifen Whatman Nr. 1, etwa 3×40 cm; 300 V). — Zur Entfernung störender Begleitstoffe mit positiver Ninhydrinreaktion werden die Amine aus der proteinfreien, mit genügend Natriumhydroxyd (50%) versetzten Lösung der Probensubstanz (*Gewebsextrakt* o. ä.) mit Wasserdampf abdestilliert, das Destillat wird mit Salzsäure neutralisiert, auf ein kleines Volumen eingeengt und auf den Papierstreifen aufgetragen. In den trockenen Elektropherogrammen werden die Aminozonen durch Baden in 0,25%iger acetonischer Ninhydrinlösung und anschließendes Erwärmen (100° C) sichtbar gemacht. Zum Unterschied von den übrigen Aminen gibt 1,3-Propandiamin eine rotbraune Färbung. — Zur Lokalisierung der Flecken in Papierchromatogrammen wird neben der Ninhydrinreaktion auch ein bioautographisches Verfahren (nur bei den Wuchsfaktoren) benutzt.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **75**, 178—185 (1958). Univ. Baltimore, Md. (USA). H. Hartkamp

Die polarographische Bestimmung von primären Aminen neben sekundären und tertiären Aminen empfiehlt N. F. Alekseev[1]. Die Probelösung wird mit Isobutyraldehyd versetzt und in 0,1 n Lithiumchloridlösung polarographiert. Da die Größe des Diffusionsstromes vom Verhältnis Aldehyd : Amin abhängt, empfiehlt

Verf. folgendes Verfahren, das es z. B. gestattet, 1% Monomethylamin neben Di- und Triäthylamin mit einem Fehler von weniger als 10% zu bestimmen. Höhere Gehalte lassen sich mit 1% Fehler bestimmen. — *Arbeitsvorschrift.* Von der wäßrigen Lösung der Probe (Einwaage = Q g/Liter) wird ein aliquoter Teil abpipettiert, mit 0,1 n Salzsäure titriert und der Gesamtgehalt an Amin berechnet (in Millimol). Bei höheren Konzentrationen wird ein Teil der Probelösung zuvor mit 0,5 n Trimethylaminlösung verdünnt. Dann gibt man in einen 100 ml-Meßkolben *A* ml der Probe, die C_1 Millimolen entsprechen, ($1 < C_1 < 4$), versetzt mit C_1 Millimolen einer 0,5—0,7 molaren Isobutyraldehydlösung, 10 ml 1 n Lithiumchloridlösung und 1 ml 0,5% Gelatinelösung und füllt zur Marke auf. In einen zweiten 100 ml-Meßkolben gibt man $C_2 = (C_1 - d)$ Millimole der Probelösung, *d* Millimole Monomethylamin, 10 ml 1 n Lithiumchloridlösung, 1 ml 0,5%ige Gelatinelösung und C_1 Millimole Isobutyraldehyd und füllt ebenfalls zur Marke auf. Dann werden beide Lösungen polarographiert (Halbstufenpotential −1,5 V), wobei die Stufenhöhen H_1 und H_2 gemessen werden. Der Gehalt an Monomethylamin errechnet sich dann zu: $\%\ CH_3NH_2 = KH_1/AQ$; $K = 3100\,d/[H_2 - H_1C_2/C_1]$.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 684—688 (1958) [Russisch]. Stickstoffdüngerwerk, Kemerovsk (UdSSR). H. Wunderlich

Alkylphosphite lassen sich, wie A. Yarden und Ch. Eger[1] mitteilen, *in Anwesenheit anderer organischer Phosphorverbindungen* durch Titration mit Jod in Pyridin bestimmen. Hierbei entstehen Jodphosphate sowie Jodwasserstoff. Letzterer wird durch Pyridin abgefangen. Da die Reaktion nicht genau stöchiometrisch abläuft, muß eine Eichkurve verwendet werden. — *Arbeitsweise.* Zu einer gewogenen Menge der Probe, die etwa 50—150 mg Dialkylphosphit enthalten soll, werden 10 ml 0,2 n Jodlösung in Pyridin hinzugefügt. Nach 1/2 Std im Dunkeln versetzt man mit 20 ml peroxydfreiem Dioxan und unter Kühlung allmählich mit 24 ml 5 n Salzsäure. Man titriert hierauf mit 0,1 n Thiosulfatlösung, bis sich die Farbe der Lösung von dunkelbraun auf Gelb ändert. Nach Zugabe von 75 ml Wasser und 5 ml 1%iger Stärkelösung titriert man bis zum üblichen Jodstärke-Endpunkt. Der Blindwert der Lösungen wird in gleicher Weise bestimmt.

[1] Bull. Res. Coun. Israel A **7**, 80—81 (1958). Ministry Defence (Israel).
G. Kainz

Zur Bestimmung kleiner Mengen Tetramethylphosphoniumchlorid (TMPC) empfehlen J. Kolmerten und J. Epstein[1] ein colorimetrisches Verfahren, bei dem die Phosphoniumverbindung mit Ammoniumpersulfat in verdünnter wäßriger Lösung quantitativ zu Orthophosphat oxydiert wird, das anschließend nach der von S. R. Dickmann und R. H. Bray[2] angegebenen Methode als Molybdänblau bestimmt werden kann. Bei Gegenwart anderer Phosphorverbindungen, die durch Behandlung mit Ammoniumpersulfat zu Orthophosphat oxydiert werden, muß das Tetramethylphosphonium-Ion vorher mit Hilfe der Säulenchromatographie[3] abgetrennt werden. — *Arbeitsweise.* 1 ml der Probelösung mit etwa 0,1 mg TMPC wird in einem Reagensglas mit 2 ml 0,25 m Ammoniumpersulfatlösung und (bei Gegenwart von Alkalichloriden bis zu 90 mg NaCl) 0,5 ml 7,0 m Natronlauge versetzt. Man erhitzt das Reaktionsgemisch 1 Std im kochenden Wasserbad, gibt dann 2 ml 0,25 m Natriumsulfitlösung zu, erhitzt weitere 45 min, kühlt ab und versetzt mit 2 Tr. Chinaldinrot. Falls die Lösung keine bleibende Rosafärbung zeigt, gibt man noch einige Tropfen 7,5 m Ammoniaklösung zu, spült dann mit dest. Wasser quantitativ in einen 50 ml-Meßkolben, verdünnt auf 35 ml, versetzt nacheinander mit 10 ml salzsaurer Ammoniummolybdatlösung und 5 ml Zinn(II)-chloridlösung (die beiden Reagenslösungen werden nach den Angaben von S. R. Dickmann und R. H. Bray[2] hergestellt), füllt mit Wasser zur Marke auf, mischt

gut durch und mißt nach 4 min die Extinktion der erhaltenen Farbsalzlösung in einem lichtelektrischen Colorimeter (Klett-Summerson, Filter Nr. 60). Das Instrument wird vorher mit dest. Wasser auf 100% Durchlässigkeit eingestellt. Enthält die Probelösung Orthophosphate, muß eine Blindwertbestimmung durchgeführt werden. Man erhitzt 1 ml dest. Wasser (an Stelle der Probelösung) mit 2 ml der Ammoniumpersulfatlösung und 0,5 ml 7,0 m Natronlauge, gibt dann 2 ml der Natriumsulfitlösung zu, erhitzt weitere 45 min, kühlt ab, versetzt nunmehr mit 1 ml der Probelösung, stellt nach Zugabe von 2 Tr. Chinaldinrot auf den gewünschten p_H-Wert ein und setzt die Analyse in der beschriebenen Weise fort. An Hand einer Eichkurve (für einen Konzentrationsbereich von 0,01—0,05 mg Phosphor/50 ml Endlösung) wird ausgewertet. Zum Aufstellen der Eichkurve wird eine K_2HPO_4-Lösung verwendet, die im Milliliter 0,01 mg Phosphor enthält (1 mg Phosphor entspricht 4,086 mg TMPC).

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1536—1537 (1958). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 665 (1940). — [3] Anderson, C. J., u. R. A. Keeler: Analyt. Chemistry **26**, 213 (1954); vgl. diese Z. **146**, 43 (1955). K. Machner

Die maßanalytische Bestimmung einiger organischer Chlorosilane kann nach T. Takiguchi[1] auf Grund der Reaktion mit *Ammoniumthiocyanat*[2] unter Verwendung von Eisen(III)-chlorid als Indicator durchgeführt werden. Die Untersuchungen erstreckten sich auf die nachstehend genannten Verbindungen: *Methyltrichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Äthyltrichlorsilan, Diäthyldichlorsilan, Isopropyltrichlorsilan* und *Phenyltrichlorsilan*. — *Arbeitsweise.* 1,00 ml der Probelösung (man löst die Probe in wasserfreiem Benzol oder in Äthylacetat) wird in einem 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 10—30 ml wasserfreiem Diäthyläther versetzt. Man läßt aus einer 5 ml-Mikrobürette zunächst 2—3 Tr. 0,3 m NH_4SCN-Lösung zufließen (22,8 g NH_4SCN werden unter leichtem Erwärmen in 100 ml wasserfreiem Aceton gelöst und mit dem Lösungsmittel auf 1 l verdünnt; die Lösung wird gegen eine 0,05 n wäßrige Silbernitratlösung eingestellt), schüttelt kräftig, gibt dann 1 Tr. 1%ige Eisen(III)-chloridlösung zu (1 g des wasserfreien Reagenses wird in 10 ml absol. Äthanol gelöst, die Lösung mit wasserfreiem Diäthyläther auf 100 ml verdünnt) und setzt die Titration unter ständigem Schütteln und tropfenweiser Zugabe der NH_4SCN-Maßlösung fort, bis eine bleibende Rotfärbung zu beobachten ist (die Titration muß unterhalb 5° C durchgeführt werden). Zur Berechnung gilt dann folgende Beziehung: $A \cdot V \cdot 354{,}57/B$ = Prozente Chlorosilan. Dabei ist A die molare Konzentration der Maßlösung, V der Verbrauch in Millilitern (das Mittel aus mindestens 5 Titrationen) und B der Chlorgehalt der zu bestimmenden Silanverbindung. Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Analyst **83**, 482—483 (1958). Gumma Univ., Kiryu (Japan). — [2] Gingold, K., u. E. G. Rochow: J. Amer chem. Soc. **74**, 6306 (1952). K. Machner

Zum Nachweis und zur Bestimmung gesättigter aliphatischer Carbonylverbindungen in Gemischen sind nach K. J. Monty[1] die *2,4-Dinitrophenylhydrazone* geeignet, wenn man Verteilungschromatographie und Spektrophotometrie kombiniert. Man fraktioniert die Hydrazone nach dem Molekulargewicht der Carbonylverbindungen unter Ausnutzung ihrer Verteilung zwischen Nitromethan und Petroläther auf einer Kieselgursäule und spektrophotometriert die einzelnen Fraktionen im Sichtbaren. Es lassen sich so Mikromolmengen von Carbonylverbindungen mit bis zu 14 C-Atomen erfassen. — *Ausführung.* Zur Herstellung der Säule verwendet man Hyflo Super-Cel (Johns-Manville, New York, N. Y.). Man verrührt 6 ml Nitromethan mit 6 g Super-Cel und suspendiert dieses Gemisch in Petroläther

(KP 30°—60° C), der mit Nitromethan gesättigt ist. Man füllt in eine 9×250 mm-Säule und stampft mit einem Glasstab, um gleichmäßige Füllung zu erreichen. Vor dem Aufbringen der Probe wäscht man die Säule mit 15—20 ml der mobilen Phase. Die Säule arbeitet bei 25° C mit einer Durchlaßgeschwindigkeit von 0,8 bis 1,2 ml/min. Entnommen werden jeweils aufeinanderfolgende 1 ml-Fraktionen. Differenzierung von Kettenlängen, die sich um 1 C-Atom unterscheiden, ist bis zu C_{10}-Ketten möglich, zwischen C_{10}- und C_{14}-Ketten sind nur Differenzen von 2 C-Atomen unterscheidbar. Die einzelnen Fraktionen bringt man zur Trockne, da Nitromethan die spektrophotometrische Bestimmung stört. Den Rückstand löst man in Benzol und versetzt diese Lösung mit 0.5 ml 4%iger äthanolischer Kalilauge. Die Absorption bei 425 und 530 mμ ist eine Funktion der Zeit nach KOH-Zugabe (Beckman Modell DU; 25° C). Die Absorption zum Zeitpunkt Null wird durch Extrapolieren der Absorptions-Zeit-Kurve erhalten. Die Entfärbungsgeschwindigkeit der Hydrazone ist für die Derivate der Aldehyde und Ketone verschieden groß[2]. Die nach der Gleichung für Reaktionen 1. Ordnung berechneten Konstanten betragen für Aldehyde $4-6 \cdot 10^{-3}$ je Sekunde, für Ketonderivate $2-7 \cdot 10^{-4}$ je Sekunde. Ausnahmen ergeben sich bei kurzkettigen Vertretern, wie Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton, deren Hydrazone außergewöhnlich rasch ausbleichen. — Die *Bestimmung* von Aldehyden und Ketonen in jeder Fraktion ist möglich, da die Extinktionskoeffizienten für die Hydrazone beider Verbindungen verschieden sind (Tabelle im Original). Aus den Mittelwerten der molaren Extinktionskoeffizienten für beide Wellenlängen (Aldehyde: 425 mμ $E \cdot 10^{-4} = 2{,}13$; 530 mμ 0,871; Ketone: 425 mμ 1,87; 530 mμ 0,888) lassen sich empirische Ausdrücke für die Errechnung der in einer gegebenen Probe vorhandenen Aldehyd- und Ketonmengen ableiten. Das beschriebene Verfahren eignet sich z. B. zur Untersuchung der Entstehung von Carbonylverbindungen bei Tierfetten durch ionisierende Strahlung und im Stoffwechsel von Bakterien.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1350—1352 (1958). Univ. Baltimore, Md. (USA). — [2] Jones, L. A., J. C. Holmes u. R. B. Seligman: Analyt. Chemistry **28**, 191 (1956); vgl. diese Z. **153**, 304 (1956). H. Freytag

Wasserstoffperoxyd, Formaldehyd und Acetaldehyd können nebeneinander ohne vorherige Trennung polarographisch nach S. Sandler und Y-H. Chung[1] in drei Parallelmessungen nach folgender *Vorschrift* bestimmt werden: Ein Teil der Probe wird in 0,05 m Lithiumchloridlösung (10 ml) aufgenommen, die zugleich 0,05 m ist an Lithiumhydroxyd und deren p_H-Wert mit Eisessig auf 4,5 eingestellt ist. Der p_H-Wert wird nach dem Auflösen nachgestellt, dann wird auf 100 ml verdünnt, schließlich polarographiert. Die wegen eines Sauerstoffgehalts um 3,4 μA korrigierte Höhe der zweiten Stufe bei $E_{1/2} = -0{,}93$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode liefert den Peroxydgehalt. Ein zweiter Teil der Probe wird zur Entfernung des Peroxyds mit 0,1—0,3 ml 5 m Titantetrachloridlösung in 1 n Salzsäure versetzt. Nach 10 min werden 10 ml Grundlösung zugefügt, die 0,07 m ist an Lithiumhydroxyd und 0,03 m an Lithiumchlorid, und deren p_H-Wert auf 12,2 eingestellt ist. Auch hier wird — falls erforderlich — der p_H-Wert nachgestellt, dann wird wieder verdünnt. Das Polarogramm dieser Lösung dient zur Bestimmung des Formaldehydgehalts bei $E_{1/2} = -1{,}76$ V. Der dritte Teil der Probe wird mit 5—25 ml 0,6%iger Dimedonlösung in Wasser versetzt, 10 min stehen gelassen und dann mit 10 ml der alkalischen Grundlösung versetzt, der p_H-Wert wird erforderlichenfalls auf 12,2 nachgestellt und es wird wiederum verdünnt. Das Polarogramm dieser Lösung liefert den Acetaldehydgehalt, da Formaldehyd von Dimedon abgefangen wird ($E_{1/2} = -1{,}98$ V). Bei sehr unterschiedlichen Mischungsverhältnissen und bei Gehalten bis zu 10^{-2} m Peroxyd, $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ m Formaldehyd

und $5 \cdot 10^{-3}$ m Acetaldehyd beträgt der Analysenfehler nach dieser Methode stets weniger als 6%. Die Messungen werden bei 30° C ausgeführt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1252—1255 (1958). Univ. Toronto, Ont. (Canada).

K. Cruse

Zur Bestimmung von Formaldehyd und Acetaldehyd, die als Folgeprodukte bei der Perjodat- und Ninhydrinreaktion von Zuckern, Hydroxy- und Aminosäuren entstehen können, verwendet S. L. Tompsett[1] mit Erfolg die von R. I. Cox[2] beschriebene Trennung durch Behandlung mit Kohlensäure, wobei Formaldehyd in Lösung bleibt, während Acetaldehyd quantitativ in Hydrogensulfitlösung aufgefangen werden kann. Die getrennten Aldehyde werden colorimetrisch mit Chromotropsäure (Formaldehyd) bzw. Kupfersulfat-p-Hydroxydiphenyl (Acetaldehyd) bestimmt. Untersucht wird die Bestimmung der Aldehyde, welche entstehen 1. aus Glucose und Rhamnose oder Fucose bei Reaktion mit Perjodsäure in saurem Medium, 2. aus Serin und Threonin mit Perjodat in neutraler Lösung und 3. aus Glycin und Alanin bei Umsatz mit Ninhydrin bei p_H 5. Bezogen auf die eingesetzten Ausgangsstoffe werden die Aldehyde je nach Art des Produktes zu 89—97% wiedergefunden. — *Arbeitsweise.* Aus den Reaktionsgemischen werden wie in früher beschriebenen Arbeiten[3,4] die Aldehyde abdestilliert und 10 ml Destillat in der von R. I. Cox[2] angegebenen Apparatur 45 min bei Zimmertemperatur mit CO_2 behandelt, wobei 2 ml 1%ige Natriumhydrogensulfitlösung als Vorlage für Acetaldehyd dienen. — *Formaldehyd.* Der Rückstand wird mit Wasser zu 10 ml verdünnt, 1—3 ml dieser Lösung (mit max. 10 μg Formaldehyd) in ein Reagensglas übergeführt und gegebenenfalls zu 3 ml mit Wasser aufgefüllt. Nach Zugabe von 5 ml frisch angesetzter Reagenslösung (0,2 g Chromotropsäure + 2 ml Wasser + 48 ml 13 m Schwefelsäure) erhitzt man 30 min in einem kochenden Wasserbad, verdünnt nach dem Abkühlen mit 9 m Schwefelsäure zu 10 ml und photometriert bei 570 mμ gegen einen Blindwert. — *Acetaldehyd.* Man verdünnt die Hydrogensulfitlösung auf 10 ml, versetzt 1 ml davon (mit max. 10 μg Acetaldehyd) mit 0,1 ml 20%iger Kupfersulfatlösung sowie 6 ml konz. Schwefelsäure und gibt nach dem Mischen und Kühlen 0,1 ml Reagenslösung (1,5 g p-Hydroxydiphenyl + 10 ml 5%iger Natronlauge, mit Wasser auf 100 ml verdünnen) zu. Die Mischung wird 30 min auf 30° C gehalten und dann genau 90 sec in ein kochendes Wasserbad gestellt. Nach Abkühlen gibt man 7 ml konz. Schwefelsäure zu und photometriert bei 560 mμ gegen einen Blindwert. — Die Eichkurven werden in analoger Weise aus reinen Aldehydlösungen aufgestellt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 360—363 (1958). Northern Gen. Hosp., Edinburgh (Schottland). — [2] Biochemic. J. **52**, 339 (1952); vgl. diese Z. **143**, 396 (1954). — [3] Smith, D. C.: J. Med. Lab. Technol. **11**, 205 (1953). — [4] Tompsett, S. L., u. D. C. Smith: Analyst **78**, 209 (1953); vgl. diese Z. **146**, 135 (1955).

H. Garschagen

Zur Bestimmung kleiner Mengen von Acetaldehyd in verdünnter wäßriger Lösung empfiehlt S. Bose[1] die klassische Hypojoditmethode, wie sie von J. Rakshit[2] zur Bestimmung von Äthanol-Aceton-Gemischen beschrieben worden ist. — *Arbeitsweise.* 10—25 ml der Probelösung mit 0,5—1,0 mg Acetaldehyd werden in einen 500 ml-Meßkolben eingebracht, der 200 ml eiskaltes Wasser enthält. Man versetzt mit 6—12 ml 0,0125 n Jodlösung (der Jodüberschuß soll 10—20% betragen), alkalisiert unter Schütteln mit 4 ml 4 n carbonatfreier Natronlauge, verstopft den Kolben, läßt das Reaktionsgemisch erst 2 Std im Eiswasserbad, dann weiter 1 Std bei Raumtemperatur (etwa 20° C) stehen, gibt anschließend 5 ml 4 n Schwefelsäure zu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,025 n $Na_2S_2O_3$-Lösung (10 ml-Mikrobürette) unter Verwendung von 1 ml Stärkelösung als Indicator.

Ein Blindversuch wird entsprechend durchgeführt. Das beschriebene Verfahren eignet sich ausschließlich zur Bestimmung sehr verdünnter Acetaldehydlösungen (bis zu 5 ppm). Bei Gegenwart von Äthylalkohol muß an Stelle der Natronlauge Bariumhydroxyd als Alkali verwendet werden, die Alkoholkonzentration darf jedoch nicht allzu hoch sein (das Verhältnis $CH_3CHO : C_2H_5OH$ darf maximal 1 : 100 betragen). Der Fehler der Methode ist mit $-2{,}2\%$ angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1526—1527 (1958). M. M. V. Labs., Jabalpur (Indien). — [2] Analyst **41**, 245 (1916); vgl. diese Z. **59**, 259 (1920). K. Machner

Zwei Nachweise für Nitrile und Amide beschreiben S. Trofimenko und J. W. Sease[1]. Die zu untersuchenden Substanzen werden durch Erhitzen mit Natronkalk der Pyrolyse unterworfen und die entstehenden Reaktionprodukte, Ammoniak oder Amine, werden mit methanolischer Kupfersulfatlösung nachgewiesen. Ein anderer Nachweis basiert auf der Bildung organischer Quecksilbersalze. — *Ausführung (Natronkalktest).* 100 mg der zu prüfenden Substanz werden mit Natronkalk gemischt und in ein Reagensglas eingebracht, das zu $^1/_3$—$^1/_4$ mit Natronkalk aufgefüllt wird. Das Reagensglas wird mit einem Gasableitungrohr versehen und kontinuierlich erhitzt, bis gasförmige oder flüssige Zersetzungsprodukte entweichen. Die Vorlage ist mit 1 ml 1%iger Kupfersulfatlösung in Methanol (1 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ wird in 100 ml Methanol gelöst und nach 24—48 Std filtriert) beschickt. Amide und Nitrile geben Ammoniak, das eine weiße Fällung, die schnell purpur bis blau wird, hervorruft. Auf Grund der verschiedenen Färbungen und Niederschlagsbildungen in der methanolischen Kupfersulfatlösung kann man einzelne Stoffklassen unterscheiden. Die basischen Zersetzungsprodukte kann man auch mit einem Indicatorreagens nachweisen. Man löst 0,1 g Phenolphthalein, 0,2 g Methylrot, 0,3 g Methylorange, 0,4 g Bromthymolblau und 0,5 g Thymolblau in 500 ml 95%igem Äthanol und gibt 40 ml 6 n Salzsäure zu. 1 Tr. dieser Lösung wird 1 : 10 mit Wasser verdünnt und die Zersetzungsprodukte werden eingeleitet. Ammoniak oder aliphatische Amine ergeben eine blaue bis grüne Färbung, während aromatische Amine eine Gelb- bis Orangefärbung hervorrufen. — Für den zweiten Nachweis löst man 27 g Quecksilber(II)-chlorid und 0,1 g Bromthymolblau in 200 ml Methanol. 50—100 mg Testsubstanz werden in 2 ml Methanol gelöst und mit 0,1 ml Reagenslösung versetzt. Nachdem die Mischung etwas geschüttelt worden ist, setzt man tropfenweise 0,5 n methanolische Natronlauge zu, bis die Lösung blau gefärbt ist oder sich die Bildung eines grünlichen Niederschlages zeigt. Nach Zusatz von 2 weiteren Tropfen Lauge fällt überschüssiges Quecksilber als Oxyd aus. Eine Blaufärbung der Lösung zeigt N-unsubstituierte Amide sowie N-monosubstituierte Amide an. Eine grünliche Fällung zeigt negativen Ausfall des Testes an. Nitrile und N,N-disubstituierte Amide geben diese negative Reaktion. Das Original enthält sehr ausführliche Einzelheiten.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1432—1434 (1958). Wesleyan Univ., Middletown, Conn. (USA). H. Zimmer

Über die Bestimmung einfacher aliphatischer Nitrile berichten D. H. Whitehurst und J. B. Johnson[1]. Die Probe wird mit einer gemessenen Menge alkalischer Perhydrollösung zur Säure oxydiert und der Überschuß an Lauge zurücktitriert. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt $\pm 0{,}5\%$ bei Reinstoffen und 0,15 ppm bei Spurenbestimmungen. — *Arbeitsweise. Bestimmung der Reinheit von Nitrilen.* 50,0 ml 1,0 n Kalilauge werden in einen 300 ml-Kolben pipettiert und mit 100 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd und 6—10 mval Nitril versetzt. Nach 5 min gibt man Glasperlen hinzu, schließt einen 40 cm langen absteigenden Kühler an und engt auf 10 ml ein. Man spült den Kühler mit 100 ml Wasser aus und versetzt den Eindampfrückstand mit 50,0 ml 0,5 n Schwefelsäure sowie mit

6—8 Tr. einer 1%igen methanolischen Phenolphthaleinlösung und titriert mit 0,5 n Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Rosafärbung. In gleicher Weise wird der Blindwert der Reagentien ermittelt. — *Bestimmung niedriger Konzentrationen von Nitrilen in Wasser.* Je 25 ml 0,2 n Kalilauge werden in zwei 300 ml-Kolben pipettiert und mit 20 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd versetzt. Dann gibt man in einen Kolben 200 ml der nitrilhaltigen Wasserprobe, in den anderen Kolben 200 ml dest. Wasser und engt mit absteigendem Kühler auf etwa 2 ml ein. Man wäscht den Kühler mit 50 ml dest. Wasser nach, setzt 6—8 Tr. Phenolphthaleinlösung zu und titriert mit 0,1 n Schwefelsäure bis zum Verschwinden der rosa Farbe. Die Differenz zwischen der Titration der Probe und des Blindwertes wird der Berechnung zugrunde gelegt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1332—1333 (1958). Union Carbide Chemicals Co., South Charleston, W.Va. (USA). G. Kainz

Ein Verfahren zur potentiometrischen Bestimmung von Acrylnitril gründen A.P. Terentev, S.I. Obtemperanskaja und M.M. Buzlanova[1] auf die Umsetzung mit Hydroxylamin nach $CH_2=CH \cdot CN + NH_2OH \rightarrow NHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2CN$. Das entstandene β-Hydroxylaminopropionitril wird mit Säure titriert, nachdem man den Hydroxylaminüberschuß mit Aceton entfernt hat. Die Methode gibt auf etwa $\pm$ 0,4% genaue Resultate. Sie eignet sich auch für die Bestimmung in gefärbten Lösungen. — *Arbeitsweise.* Man bringt 0,6—1 g Acrylnitril in einer verschlossenen Ampulle in einen 100 ml-Meßkolben, gibt dazu 25 ml Dioxan, das vorher über Natrium destilliert worden ist, und 25 ml 8 n Hydroxylaminlösung, die man durch Neutralisieren von 100 ml Hydroxylammoniumchloridlösung zuerst mit 40%iger, dann mit 0,1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein hergestellt hat. Man zerschlägt die Ampulle mit einem Glasstab und füllt den Kolben mit der Hydroxylaminlösung auf. Nach 12 Std entnimmt man 10 ml, versetzt mit 10 ml reinem Aceton und gibt nach 10 min 10 ml dest. Wasser dazu. Dann setzt man die Elektroden ein und titriert wie üblich unter Rühren potentiometrisch mit 0,1 n Salzsäure. 1 ml 0,1 n HCl entspricht 5,306 mg Acrylnitril.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 814—815 (1958) [Russisch]. Lomonosov Univ. Moskau. K. Hertzog

Organische Säuren. *Die gaschromatographische Trennung von Fettsäuren in Form ihrer Methylester und ihre Bestimmung durch automatische coulometrische Titration* beschreiben A. Liberti, G. P. Cartoni und U. Pallotta[1]. Zur Analyse von Fetten werden diese verseift, die Fettsäuren werden extrahiert und methyliert. Die Säule enthält als stationäre Phase 8% Vakuumfett auf Glaspulver. Die Fließgeschwindigkeit des als Trägergas verwendeten Stickstoffs beträgt 20 ml/min. Die Säule ist mit einem Heizmantel umgeben, dessen Temperatur kontrolliert von 25—300° C verändert werden kann. Steigert man die Temperatur in 10 min um je 20° C, so treten in 170 min folgende Säuren nacheinander aus der Säule aus: *Essig-, Propion-, Butter-, Isovalerian-, Capron-, Capryl-, Caprin-* (60 min, 150° C), *Laurin-, Myristin-* (90 min, 210° C), *Palmitin-, Stearin-* (125 min, 250° C). *Arachin- und Behensäure.* Nach Austritt aus der Säule werden die einzelnen Säuren mit CuO bei 800° C zu CO_2 verbrannt, das in einer früher beschriebenen Anordnung[2] automatisch coulometrisch titriert wird. Für 9 verschiedene Fette und Öle werden die aufbauenden Fettsäuren (C_4—C_{22}) auf diese Weise bestimmt. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 2 μÄqu., die Fehler betragen 2—5%.

[1] Ann. Chimica **48**, 40—49 (1958). Univ. Messina und Univ. Sassari (Italien). — [2] Liberti, A.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 247 (1957); vgl. diese Z. **162**, 366 (1958). E. Förster

R. Jolivet[1] führt Ergebnisse und Verbesserungen zur *Analyse der flüchtigen Fettsäuren* mit der Papierchromatographie und Konduktometrie an. Die Säuren werden in Form ihrer Äthylaminsalze untersucht. Einzelheiten der Methode von Hiscox und Berridge wurden dabei verbessert. Die verwendete colorimetrische Bestimmung der einzelnen Flecken wird durch eine konduktometrische Messung ersetzt. Der ausgeschnittene Flecken wird dazu in Wasser gelegt und dann die Leitfähigkeit gemessen. Den Verlusten beim Trocknen der Chromatogramme wird vorgebeugt durch Verwendung von äthylaminhaltiger Luft. — Die Abfälle von Traubenmark enthalten in verschiedenen Verhältnissen C_2- bis C_6- und sogar C_7-Fettsäuren. Die C_2- bis C_4-Säuren bilden nur 60—80% der gesamten Säuren. Im Wein findet man neben der im Überschuß vorliegenden Essigsäure geringe Mengen der C_3- bis C_7-Säuren. Stroh bildet bei der Gärung noch C_3- bis C_7-Säuren, wobei die niederen vorwiegend vorhanden sind, weil die Stärke nur C_2-, C_3- und C_4-Säuren liefert. Auch Weinsäure konnte bei verschiedenen anaerobischen Gärungen gefunden werden.

[1] Ann. Falsificat. Fraudes **51**, 158—159 (1958). Pharmac. Fac., Algier.
D. Jentzsch

Zur Differenzierung organischer Säuren eignet sich nach F. Feigl und C. Stark-Mayer[1] die Schmelzreaktion[2] mit Alkalihalogeniden. Beim Erhitzen aliphatischer und aromatischer Polycarbonsäuren, Arylalkylcarbonsäuren und aromatischer Monocarbonsäuren mit Alkalihalogeniden wird (im Gegensatz zu aliphatischen Monocarbonsäuren, Hydroxamsäuren und Sulfosäuren) bei 160° C Halogenwasserstoff abgespalten, der in der Gasphase mit p_H-Indicatorpapier oder durch Demaskierung von Silberhexacyanoferrat(II) empfindlich nachgewiesen werden kann. In der Arbeitsweise der Tüpfelanalyse werden mikroanalytische Erfassungsgrenzen erreicht. — *Arbeitsweise.* Eine kleine Menge der festen Probe oder 1 Tr. ihrer Lösung werden in einem Mikroreagensglas mit einigen 100 mg Natriumchlorid gemischt. Man läßt das Lösungsmittel verdampfen (falls erforderlich), bedeckt die Reagensglasöffnung mit einem angefeuchteten p_H-Indicatorpapierstreifen und erhitzt das Reaktionsgemisch in einem Glycerinbad auf 160° C. Bei Gegenwart aktiver organischer Säuren (siehe oben) ist innerhalb 2—5 min ein Farbumschlag zu beobachten. Dabei muß jedoch darauf geachtet werden, daß keine flüchtigen Monocarbonsäuren (z. B. *Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure*) zugegen sind. In diesem Falle muß der Chlorwasserstoff auf Grund der Reaktion mit Silberhexacyanoferrat(II) nachgewiesen werden (Bildung von Berliner Blau mit Hilfe von Eisen(III)-sulfat): $Ag_4[Fe(CN)_6] + 4Cl^- = 4\,AgCl + [Fe(CN)_6]^{4-}$. An Stelle des p_H-Papiers wird dann ein mit Silberhexacyanoferrat(II) imprägniertes Reagenspapier (siehe unten) verwendet. Das beschriebene Verfahren eignet sich unter anderem zum Nachweis von Dicarbonsäuren im Gemisch mit höheren Fettsäuren oder zur Differenzierung aliphatischer und aromatischer Monocarbonsäuren. Außerdem spaltet auch o-Nitrophenol beim Erhitzen mit Alkalihalogeniden Halogenwasserstoff ab und unterscheidet sich darin von seinen isomeren Verbindungen sowie vom 2,4-Dinitrophenol. — *Reagenspapier.* Eine neutrale Kaliumhexacyanoferrat(II)-lösung wird mit einem Überschuß Silbernitratlösung versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, sorgfältig gewaschen und in Ammoniak gelöst. Geeignete Filterpapiere werden in die ammoniakalische $Ag_4[Fe(CN)_6]$-Lösung getaucht, im Warmluftstrom getrocknet und unter Luftabschluß aufbewahrt.

[1] Talanta (London) **1**, 252—255 (1958). Lab. Prod. Mineral, Rio de Janeiro (Brasilien). — [2] Vgl. dazu diese Z. **168**, 215 (1959). K. Machner

Die bei der Papierchromatographie organischer Säuren durch deren Dissoziation bedingte Schwanzbildung läßt sich nach G. J. Lawson und R. D. Hartley[1] mit einem Laufmittel aus Essigsäureäthylester, Eisessig und Wasser (2 : 1 : 1) oder aus Ameisensäureäthylester, 98%iger Ameisensäure und Wasser (2 : 1 : 1) vermeiden. Zur Lokalisierung der Flecken setzt man den Laufmitteln geeignete, mit $R_f \approx 1$ laufende Indicatoren zu (0,008% Methylrot bzw. 0,015% Bromphenolblau). Die Ausbildung von Säurefronten wird durch Zusatz von Natriumacetat bzw. Natriumformiat (0,05%) vermieden. Bei einem basischen Laufmittel aus 70% Äthanol, 26% Wasser und 4% konz. Ammoniak (D 0,88) eignen sich Phenolviolett und Thymolblau als Indicatoren.

[1] Biochemic. J. **69**, 3P (1958). Univ. Birmingham (England). H. Hartkamp

Zur Bestimmung der gesätt. aliphatischen Monocarbonsäuren nach Aufspaltung der Doppelbindungen von ungesätt. Säuren in Fettsäuregemischen ändern A. R. S. Kartha und R. Narayanan[1] die herkömmliche Aceton-Permanganat-Methode[2] dadurch ab, daß sie in Gegenwart eines Überschusses von Essigsäure oxydieren. Während niedere gesätt. Säuren von Permanganat in Aceton angegriffen werden können, werden höhere nicht oxydiert, wenn man nur bestimmte Mengen Kaliumpermanganat anwendet, die zur Spaltung von ungesätt. Bindungen erforderlich sind (max. 12—15 g $KMnO_4$/g Fettsäure). Die angegebene Methode wird auch zur *Bestimmung des Linolsäuregehaltes von Speiseölen* empfohlen, den man aus der Jodzahl und dem Gehalt an gesätt. Säuren ermittelt, nachdem man das Unverseifbare abgetrennt hat. — *Arbeitsweise.* Etwa 1 g der gemischten Fettsäuren wird in 100 ml Aceton aufgelöst. 12 ml Eisessig werden zugefügt (150 ml Aceton und 15 ml Eisessig bei einer Jodzahl über 100) und dann 10 g pulverisiertes Kaliumpermanganat (bzw. 12 g bei einer Jodzahl über 100) in Anteilen von je 2 g. Währenddessen erhitzt man am Rückfluß auf dem Wasserbad und setzt das Erhitzen 8 Std fort. Man extrahiert dann mit Äther, dampft den Äther ab, löst in heißem wäßrigem Ammoniak und unterwirft zweimal direkt der Magnesiumsalztrennung, wie sie von Kartha[3] bereits beschrieben worden ist, wobei die gleichen Reagenslösungen verwendet werden wie für 5 g Proben in jenem Bericht. Die Fettsäuren werden isoliert, gewogen und eine Korrektur angebracht unter Berücksichtigung der Jodzahl.

[1] Indian J. agric. Sci. **27**, 73—77 (1957). Indian Agric. Res. Inst., New Delhi (Indien). — [2] Levene, P. A., u. C. J. West: J. biol. Chemistry **16**, 475 (1914). — [3] Kartha, A. R. S.: J. sci. ind. Res. **13** A, 72 (1954). R. Fresenius

Der Nachweis chromatographisch getrennter Carbonsäureester durch Umwandlung in die entsprechenden Hydroxamsäuren und deren Überführung in die rotviolett gefärbten Eisen(III)-komplexe gelingt nach Untersuchungen von F. B. O'Neal und J. Carlton[1] nur dann in reproduzierbarer Weise, wenn man als Adsorbens Florisil (Floridin Co., Tallahassee, Fla. USA) verwendet, während Aluminiumoxyd und Kieselgel unbefriedigende Ergebnisse liefern. — *Arbeitsweise.* Die unter Vakuum gefüllten, etwa 75 mm hohen Säulen werden aus den Glasrohren ausgestoßen, sobald das zur Trennung der in 0,01 m benzolischer Lösung aufgetragenen Ester benutzte Elutionsmittel Benzol das untere Säulenende erreicht, und dann mit einer Mischung von je 50 ml einer 12,5%igen methanolischen Lösung von Hydroxylammoniumchlorid und 12,5%iger methanolischer Natronlauge bestrichen, anschließend 2 min lang unter einem Infrarotstrahler erhitzt und danach mit perchlorsaurer Eisen(III)-perchloratlösung (0,8 g Eisendraht werden in 10 ml warmer 70%iger Perchlorsäure gelöst; die Lösung wird mit Alkohol auf 100 ml aufgefüllt; 5 ml dieser Lösung werden mit 1 ml 70%iger Perchlorsäure

vermischt) bestrichen. Dabei werden die Esterzonen als purpurne Ringe sichtbar. Die an diesen Säulen gemessenen R-Werte der *Äthylester von n-Carbonsäuren* (bis C_7) liegen zwischen 0,16 und 0,23, bei höheren ($> C_8$) bei 0,30. Die R-Werte der Essigsäurealkylester steigen vom Äthylacetat zum Amylacetat regelmäßig an. Weitere R-Werte werden von Estern mehrbasischer Säuren sowie von Estern verzweigtkettiger und halogenierter Monocarbonsäuren mitgeteilt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1051—1053 (1958). Inst. Technol., Atlanta, Ga. (USA).
H. Hartkamp

Eine spezifische Methode zur Bestimmung von Formiat bei Gegenwart von Salzen anderer organischer Säuren beschreibt S. Bose[1]. Die Bestimmung kann auf Grund der Reaktion mit Quecksilber(II)-chlorid sowohl maßanalytisch (*A*) wie auch gravimetrisch (*B*) durchgeführt werden. Außerdem wird noch ein jodometrisches Verfahren (*C*) angegeben, das sich zur Mikrobestimmung (für Ameisensäuremengen von 1—5 mg) eignet. — *Arbeitsweise. A.* 20—25 ml der neutralen Formiatlösung mit nicht mehr als 50 mg Ameisensäure werden in einem 150 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 10 ml 15%iger formiatfreier Natriumacetatlösung versetzt. Man verdrängt mit Wasserdampf die Luft aus dem Kolben (dabei wird der Dampf jedoch nicht durch die Lösung geleitet), gibt sofort 20 ml gesätt. (7,1%ige) Quecksilber(II)-chloridlösung zu und erhitzt das Reaktionsgemisch bei fest verschlossenem Kolben 30 min im kochenden Wasserbad (Vorsicht, Überdruck). Anschließend läßt man erst einige Zeit im Wasserbad abkühlen, kühlt dann unter fließendem Wasser, entfernt den Stopfen, erhitzt innerhalb 1,5—2,5 min zum Sieden und kocht die Lösung genau 30 sec zur Entfernung des Kohlendioxyds. Nach dem Abkühlen (bei verschlossenem Kolben) wird die Lösung durch einen Glasfiltertiegel (G 4) filtriert. Man wäscht den Rückstand (Hg_2Cl_2) mit 40 ml dest. Wasser, gibt zum Filtrat 4 g Kaliumjodid und titriert die nun erhaltene klare Lösung mit 0,1 n Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator. 1 ml der 0.1 n Maßlösung entspricht 4,6 mg Ameisensäure. — *B.* Zur gravimetrischen Bestimmung wird die Reaktion mit Quecksilber(II)-chlorid in derselben Weise wie unter *A* angegeben ausgeführt. Der erhaltene Niederschlag (Hg_2Cl_2) wird abfiltriert, portionsweise mit insgesamt etwa 100 ml dest. Wasser, danach mit 25 ml Aceton gewaschen und bei Raumtemperatur (22° C) und leicht geneigtem Filtertiegel über Nacht getrocknet. 1 g Hg_2Cl_2 entspricht 97,45 mg Ameisensäure. — *C.* 1—10 ml der neutralen Probelösung mit 1—5 mg Ameisensäure werden in einen 150 ml-Erlenmeyer-Kolben eingebracht. Man verdrängt durch Einleiten von Wasserdampf die Luft aus dem Kolben, versetzt danach sofort mit 20 ml gesätt. Quecksilber(II)-chloridlösung und erhitzt das Reaktionsgemisch bei verstopftem Kolben 2—3 Std im kochenden Wasserbad. Anschließend wird abgekühlt und filtriert. Man wäscht den Rückstand mit möglichst wenig Leitfähigkeitswasser, gibt zum Filtrat 4—5 g Kaliumjodid und 0,5 g Natriumjodat, läßt das Reaktionsgemisch zur vollständigen Oxydation der Wasserstoffionen 5 min im Dunkeln stehen und titriert dann das ausgeschiedene Jod mit 0,01 n Thiosulfatlösung (Mikrobürette) unter Verwendung von 2 ml 1%iger Stärkelösung als Indicator. 1 ml der 0,01 n Maßlösung entspricht 0,46 mg Ameisensäure. — Die jodometrische Mikrobestimmung kann nicht bei Gegenwart von Salzen anderer organischer Säuren durchgeführt werden. Die Genauigkeit der einzelnen Verfahren ist mit —0,5% (*A*), ± 1% (*B*) bzw. —1% (*C*) angegeben.

[1] J. Indian chem. Soc. **35**, 320—322 (1958). Univ. College Sci. Technol., Calcutta (Indien).
K. Machner

Eine neue Methode zur Bestimmung des Acetylierungsgrades wird von H. W. Kircher[1] angegeben. Die zu acetylierende Substanz wird mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid versetzt. Der Überschuß an Essigsäureanhydrid wird in

gewissen Zeitabständen mit Oxalsäure in Pyridin (vgl. u. a. ROSENBAUM u. WALTON[2] sowie WHITFORD[3]) bestimmt. Hierbei wird die Oxalsäure zu Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd zersetzt, die gasvolumetrisch gemessen werden. Man kann als Reagens auch Pyridinoxalat, das in Dimethylsulfoxyd gelöst ist, verwenden. Das Verfahren wurde mit *Cellulose*, *Hexosen* und *Butanol* erprobt. — *Apparatur.* Diese besteht aus einem Erlenmeyer-Kolben, auf den ein Stopfen mit T-Stück aufgesetzt ist. Ein Teil des T-Stückes ist mit einer 50 ml-Bürette verbunden, der andere Teil mit einem kugelförmigen Behälter, der als Auffanggefäß für das entwickelte CO_2 und CO dient. An den Behälter ist mit einem Schlauch ein Niveaurohr mit einem seitlichen Überlaufrohr angeschlossen. Unterhalb der Überlaufrohres befindet sich ein Meßgefäß für das Wasser, das während der Reaktion aus dem Behälter verdrängt wird. — *Arbeitsweise. Acetylierung von Cellulose.* Die Probe wird bei 55° C mit einem Überschuß an Essigsäureanhydrid nach PROFFIT[4] acetyliert. In Abständen von 5—10 min werden aliquote Teile von 20—70 g entnommen, gewogen (die Wägegläser sollen zur Neutralisation der Schwefelsäure einige Tropfen Pyridin enthalten) und in die Zersetzungsapparatur gebracht. Nach Zusatz von 2—3 g wasserfreier Oxalsäure wird das T-Stück, an dem die Bürette angeschlossen ist, auf den Kolben gesetzt und die Verbindung mit dem kugelförmigen Auffanggefäß, das mit CO_2- und CO-gesättigtem Wasser beschickt ist, hergestellt. Man stellt das Niveaurohr genau auf die Höhe des Wasserstandes im kugelförmigen Behälter ein und läßt das überschüssige Wasser abfließen. Nachdem man mit dem Niveaurohr etwas Unterdruck gegeben hat, saugt man aus der Bürette 25 ml Pyridin in das Zersetzungsgefäß. Nach 5—10 min Gasentwicklung wird erneut auf Niveaugleichheit in den beiden Gefäßen eingestellt und das hierbei abfließende Wasser, das äquivalent ist mit der entstandenen Gasmenge, im Meßzylinder gemessen. — *Acetylierung von Zuckern.* Es werden 5%ige Lösungen von Zucker in Dimethylformamid hergestellt. 20 ml davon werden mit 30 ml einer 20%igen Lösung von Essigsäureanhydrid in Dimethylformamid oder 30 ml einer 20%igen Lösung von Essigsäureanhydrid in Pyridin versetzt, auf 25° C gehalten und jeweils 2 ml auf Essigsäureanhydrid analysiert. Dabei werden 10—20 ml einer 1 m Lösung von Pyridiniumoxalat in Dimethylsulfoxyd verwendet. — *Acetylierung von Butanol.* 50 ml der Probe werden mit Dimethylformamid auf 250 ml verdünnt. Aliquote Teile von 50 ml (bei n-Butanol) bzw. 20, 40, 60 ml (bei sek. Butanol) werden mit 85, 170 und 255 (bzw. 170) mmol Essigsäureanhydrid in 80 ml Dimethylformamid gemischt und acetyliert. — Alle verwendeten Lösungen und Reagentien müssen mit CO und CO_2 gesättigt sein.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1540—1543 (1958). Rayonier Inc. Shelton, Wash. (USA). — [2] ROSENBAUM, C. K., u. J. H. WALTON: J. Amer. chem. Soc. **52**, 3366 (1930); vgl. diese Z. **83**, 308 (1931). — [3] WHITFORD, E. L.: J. Amer. chem. Soc. **47**, 2934, 2939 (1925); vgl. diese Z. **77**, 227 (1929). — [4] PROFFIT, J. R., H. M. GRAHAM, E. R. PURCHASE u. R. C. BLUME: Tappi **37**, 28 (1954). G. KAINZ

In einer Mitteilung über die Differentialthermoanalyse von Fetten berichtet H. LAVERY[1] ausführlich über das Schmelzverhalten einiger reiner Glyceride. Die Untersuchungen erstrecken sich auf die nachstehend genannten Verbindungen: *2-Oleodistearin, 2-Oleodipalmitin, 1-Oleodistearin, 1-Oleodipalmitin, 2-Oleopalmitoylstearin, 2-Palmitoyloleostearin und 2-Stearoyloleopalmitin.* Die Analysenergebnisse sind in tabellarischer Form zusammengefaßt und werden an Hand von Schmelzkurven eingehend diskutiert.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **35**, 418—422 (1958). Unilever Res. Dep., Port Sunlight (England). K. MACHNER

Zur Analyse einiger Säurechloride des Phosphors hydrolysiert E. L. Gefter[1] die Verbindungen mit eingestellter Alkalilauge und titriert den Laugenüberschuß mit Salzsäure gegen Phenolphthalein als Indicator zurück. Bei Verbindungen des 5-wertigen Phosphors ($POCl_3$, $RPOCl_2$, R_2POCl; $R = C_2H_5$, CH_3, C_6H_5) entspricht 1 ml 0,5 n KOH-Lösung 0,008864 g Cl. Bei Verbindungen des 3-wertigen Phosphors (PCl_3, $RPCl_2$) entspricht 1 ml 0,5 n KOH-Lösung 0,017728 n/(2 n − 1) g Cl (n = Zahl der Chloratome in der Verbindung). — *Arbeitsweise.* In das eine von zwei miteinander verbundenen Reagensgläsern gibt man die Einwaage (0,05—0,5 g) des frisch dest. Säurechlorids, in das andere einen Überschuß von 0,5 n Lauge. Man verschließt das Gefäß, vermischt die Komponenten, spült das hydrolysierte Gemisch in einen Kolben und titriert den Laugenüberschuß mit 0,5 n Säure gegen Phenolphthalein zurück. Der Fehler liegt unter 1%. Eine Bestimmung dauert 5—10 min.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 691 (1958) [Russisch]. Wiss. Forsch.- u. Projektierungsinst. f. plastische Massen. H. Nieswand

Die Trennung und Identifizierung einiger Isothiocyanate führen S. Fişel, F. Modreanu und A. Carpov[1] in Fortführung einer früheren Arbeit[2] auf papierchromatographischem Wege durch. Die Verbindungen werden in Thioharnstoffderivate überführt, die mit Wismutnitratlösung gelbe Komplexverbindungen ergeben. Durch eine gesätt. Lösung von Butanol oder eine 40%ige Lösung von Äthanol in Wasser lassen sich diese Komplexe trennen. Die Isothiocyanate können auch direkt auf dem Papier mit gasförmigem Ammoniak in Thioharnstoffverbindungen umgewandelt werden.

[1] Studii Cercetări ştiinţ. (Jaşi), **8**, 277—281 (1957) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) Inst. chim. „Petru Poni" Jaşi (Rumänien). — [2] Fişel, S., F. Modreanu u. A. Carpov: Studii Cercetări ştiinţ (Jaşi) **2**, 19 (1956). G. Denk

In Untersuchungen zur Polarographie des Thioharnstoffs haben sich C. J. Nyman und E. P. Parry[1] eingehend mit der Deutung der Konzentrations- und p_H-Abhängigkeit des Einstufenpolarogramms auseinandergesetzt. Die anodische Quecksilberoxydation in Gegenwart von Thioharnstoff wird hier durch die Existenz von Komplexionen des Typs $\{Hg[CS(NH_2)_2]_j\}^{++}$, mit $j = 2—4$, erklärt, die Komplexkonstanten werden zu $K_2 = 1{,}5 \cdot 10^{22}$, $K_3 = 5 \cdot 10^{24}$ und $K_4 = 6{,}3 \cdot 10^{26}$ bestimmt. Die Resultate sind eingehend mit Literaturdaten verglichen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1255—1257 (1958). State College Pullman, Wash. (USA). K. Cruse

Für den papierchromatographischen Nachweis von Cyanamid, Dicyandiamid und ähnlichen Verbindungen verwenden E. Hofmann und A. Wünsch[1] Nitroprussidnatriumlösung als Sprühreagens. — *Ausführung.* Die von Lösungsmittelspuren befreiten Chromatogramme werden mit dem Reagens mäßig besprüht, das wie folgt hergestellt wird: 2 ml 5%ige Nitroprussidnatriumlösung, 1 ml 10%ige Natronlauge und 5 ml 3%iges Wasserstoffperoxyd werden gemischt und mit 15 ml dest. Wasser verdünnt; die Lösung sollte vor jeder Untersuchung frisch bereitet werden. Die entstehenden Färbungen sind nur wenige Stunden haltbar. — Es reagieren in Mengen von 1—5 μg: Cyanamid (violett), Dicyandiamid (carminrot), Guanylharnstoff (gelborange), Guanidin (rötlich-orange), Arginin (hellrot), Kreatin (carminrot), Kreatinin (gelbbraun bis orange), Arcain (blaßrosa), Agmatin (rosa, schnell verblassend), Guanidinoessigsäure (carminrot), Thioharnstoff (rötlichviolett), Harnstoff (bei 20 μg sehr schwach rosa).

[1] Naturwissenschaften **45**, 338 (1958). Inst. Agrikulturchem. T.H. München-Weihenstephan. B. Schühlein

Zur Bestimmung von Brenztraubensäure und von anderen mit Hydrogensulfit reagierenden Stoffen im Harn empfiehlt M. Ja. Beljaev[1] auf Grund ausgedehnter langjähriger Untersuchungen folgendes Verfahren: 20—25 ml des *frischen* Harns werden durch tropfenweise Zugabe von Salzsäure (1:1) gegen Methylorange auf p_H 2,4 eingestellt. Dann läßt man die Probe in der Kälte (< 15° C) 2 Std stehen und zentrifugiert den ausgefallenen Niederschlag ab. In 2 Erlenmeyer-Kolben gibt man je 5 ml frisch zubereitete 1%ige Natriumhydrogensulfitlösung, 1 ml des klaren Zentrifugats der Probe und 3 Tr. 1%ige Stärkelösung. Nach 10 min titriert man den Hydrogensulfitüberschuß anfangs mit 0,1 n und dann mit 0,01 n Jodlösung zurück. Hierauf versetzt man mit 4 ml gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung und titriert das dadurch in Freiheit gesetzte Sulfit mit 0,01 n Jodlösung, Der Verbrauch an 0,01 n Jodlösung bei dieser Titration ergibt, mit 44 multipliziert, den auf Brenztraubensäure umgerechneten Gehalt an Carbonylverbindungen in mg/100 g. Fehler können auftreten nach Verabfolgung verschiedener Medikamente (z. B. Sulfonamide) und bei pathologischen Veränderungen des Harns.

[1] Lab. Delo 4, Nr. 5, 24—27 (1958) [Russisch]. Republik. Klinik, Kazan (UdSSR).
H. Wunderlich

Verfahren zur Bestimmung von Diäthylmalonat in Gegenwart von substituierten Malonsäureestern und von Diäthylmonoalkylmalonaten in Gegenwart von disubstituierten Malonestern geben H. E. Zaugg und F. C. Garven[1] an, um bei der Alkylierung von disubstituierten Malonsäureestern den laufenden Reaktionsablauf kontrollieren zu können. Zur ersten Bestimmung werden 15–25 ml Dimethylformamid mit 4—6 Tr. Azoviolettindicator (gesätt. Lösung von p-Nitrobenzolazoresorcin in Benzol) versetzt und mit 0,1 n Kaliummethoxydlösung (Benzol-Methanollösung) neutralisiert, was durch die blaue Färbung angezeigt wird. Diese Lösung gibt man zu der zu bestimmenden Malonestermischung und titriert wieder auf den Neutralpunkt. Bei der zweiten Methode wird als Lösungsmittel Äthylendiamin (95—100%) und o-Nitranilin (0,15 g in 100 ml Benzol gelöst) als Indicator verwendet. In beiden Fällen errechnet sich das Ergebnis nach der Formel:

$$\% = \frac{\text{Milliliter Titriermittel} \times \text{Normalität} \times \text{Molekulargewicht des Esters}}{\text{Grammgewicht der Probe} \times 10}.$$

Abweichungen von den theoretisch zu erwartenden Ergebnissen werden durch Gleichgewichtsverschiebungen der sterischen Konfiguration erklärt. An Beispielen wird die Brauchbarkeit der Methoden nachgewiesen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1444—1445 (1958). Abbott Labs., North Chicago, Ill. (USA).
B. Rossmann

Zur Vereinfachung der Bestimmung von Maleinhydrazid empfiehlt S. Shimomura[1] die konduktometrische Titration. — *Arbeitsweise.* 0,2—0,3 g Maleinhydrazid (1,2-dihydropyridazin-3,6-dion) werden in 100 ml Wasser gelöst und mit 10—20 ml 0,1 n Schwefelsäure versetzt. Dann wird mit 1 n Natronlauge titriert und die konduktometrisch ermittelten Meßpunkte werden graphisch aufgetragen. Für den ersten Potentialsprung wird der Wert durch Substraktion der Milliliter 0,1 n Schwefelsäure dividiert durch 10 von den bis dahin erreichten Millilitern des 1 n Alkali errechnet. Dieser Punkt entspricht der Hälfte der Verunreinigungen. Dieser Wert wird von den Millilitern 1 n Alkali des zweiten Punktes abgezogen. Die Differenz entspricht dem Gehalt an Maleinhydrazid. In Diäthanolaminlösung stören

die Verunreinigungen nicht und man braucht nur die Differenz zwischen den beiden Potentialunterschieden zu berechnen. Diese entspricht dem Maleinhydrazid.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **78**, 589—593 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Tokushima (Japan). B. Rossmann

Über die Ausschaltung von Fehlern bei der Bestimmung von Uronsäuren berichtet D. M. W. Anderson[1] in einer vorläufigen Mitteilung. Verf. hat eine Semimikromethode ausgearbeitet, bei der das durch Decarboxylierung freiwerdende CO_2 titrimetrisch bestimmt wird. Störungen, die bei der Analyse von Mucopolysacchariden durch die Gegenwart von Proteinen und Aminozuckern vorkommen mögen, sind bei der Untersuchung von Uronsäuren nicht beobachtet worden. Unter den flüchtigen Zersetzungsprodukten kommt Kohlenmonoxyd vor, ferner Furan und nicht Furfurol bei nichtmethylierten Kohlenhydraten. Bei methylierten Kohlenhydraten treten neben CO_2 Methylchlorid, Methylformiat, 2-Methylfuran und Dimethylfuran als flüchtige Zersetzungsprodukte auf. Ausführliche Mitteilung folgt.

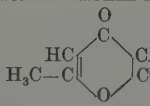
[1] Talanta (London) **1**, 283—284 (1958). Univ. Edinburgh (Schottland).
E. Müller, Würzburg

Zur Bestimmung von kleinen Resorcinmengen empfehlen J. Davídek und O. Manoušek[1] die polarographische Reduktion von 2,4-Dinitroresorcin, das durch Nitrierung des Resorcins direkt in dem polarographischen Gefäß nach Kalousek (mit getrennter Mercurosulfatelektrode) erhalten wird. — *Ausführung.* Zu 0,5 ml methanolischer etwa $4 \cdot 10^{-4}$ m Resorcinlösung werden 0,5 g Methanol, 2 ml 3 m KNO_3-Lösung und 5 ml 0,2 n Schwefelsäure zugegeben. Nach 3 min langem Durchleiten von Stickstoff setzt man 2 ml 2,5 m CH_3COONa-Lösung zu, setzt das Einleiten von Stickstoff noch 4 min fort und polarographiert auf die übliche Weise. Die Genauigkeit beträgt 3—4%.

[1] Československ. Farmac. **7**, 399—400 (1958) [Tschechisch]. (Mit russ., engl. u. dtsch. Zus.fass.) Zentralforsch.-Inst. d. Nahrungsmittelindustrie Prag (ČSR).
Z. Stejskal

Eine Methode für den papierchromatographischen Nachweis phenolischer Verbindungen beschreiben E. Hoffmann und G. Hoffmann[1]. Als Sprühreagens dient eine immer frisch zu bereitende, 0,3%ige methanolische Lösung von 2,6-Dibromchinonchlorimid. — *Arbeitsmethodik:* Aufsteigende Methode, Keilstreifen[2] (Schl. & Sch. Nr. 2043b), 14 Std, 30 cm; als Lösungsmittel dient die Mischung Butanol-Eisessig-Wasser (16 : 4 : 5). — *Ausführung.* Die trockenen Chromatogramme werden mit der Reagenslösung besprüht und im Trockenschrank bei etwa 80° C getrocknet. Hierbei erscheinen einzelne Phenole sofort als violett bis rosa gefärbte Flecke, die sich nach mäßigem Besprühen des Papiers mit 0,1%iger wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung sofort verfärben; auch die vorher nicht sichtbaren phenolischen Verbindungen treten deutlich hervor. Das Papier läßt man an der Luft trocknen. — Nach dieser Methode reagieren stark (in Mengen um 1 μg): *Hydrochinon* (blaugrau bis violettgrau), *Resorcin* (tiefviolett), *Brenzcatechin* (graubraun), *Phloroglucin* (graubraun), *Pyrogallol* (braun), *Gallussäure* (grau), *α-Naphthol* (hellrot), *β-Naphthol* (rotviolett), *o- und m-Kresol* (mittelblau), *o-Xylenol* (hellbraun), *m-Xylenol* (blau mit Violettstich), *Arbutin* (himmelblau), *Guajacol* (rotbraun), *Thymol* (hellrot). Schwächer reagieren *Phenol* (hellblau), *p-Kresol* (gelbbraun) und *Tyrosin* in einer Menge über 20 μg (schwach bläulich); p-Hydroxybenzaldehyd reagiert nicht.

[1] Naturwissenschaften **45**, 337—338 (1958). Bayer. Hauptversuchsanst. f. Landwirtschaft T.H. München-Weihenstephan. — [2] Reindel, F., u. M. Hardt: Brauwiss. **8**, 186 (1955). B. Schühlein

Bestimmung der Dehydracetsäure. M. Kukal-Belohlavy und L. Schmid bestimmen Dehydracetsäure (DHS)  , die als Konservierungsmittel Verwendung findet, durch den mit der Umwandlung in Jodoform verbundenen Jodverbrauch. — *Qualitativer Nachweis.* Aus Lebensmitteln wird DHS mit Äther ausgeschüttelt und mittels Lauge in das wasserlösliche Natriumsalz übergeführt. 1 ml wäßriger DHS-Lösung wird mit 1 ml 25%iger Natronlauge und 1 ml 0,1 n Jodlösung versetzt. Nach 5—15 min zeigt die auftretende Trübung die Bildung von Jodoform an. — *Quantitative Bestimmung.* 1 ml der zu untersuchenden Lösung wird in einem Erlenmeyer-Schliffkolben mit 7,5 ml 1 n Natronlauge und 5 ml 0,01 n Jodlösung versetzt und verschlossen bei 4° C über Nacht aufbewahrt. In gleicher Weise wird ein Leerversuch mit 1 ml Wasser angesetzt. Am nächsten Tag gibt man zu beiden Lösungen je 9 ml 1 n Schwefelsäure und titriert mit 0,005 n Thiosulfatlösung das überschüssige Jod zurück. Aus der Differenz der verbrauchten Milliliter Thiosulfatlösung multipliziert mit dem Faktor 0,1326 erhält man die Milligramme Dehydracetsäure. Für Mengen über 0,7 mg DHS müssen die Lauge- und Jodmengen erhöht werden. DHS ist für Lebensmittel als toxisch zu betrachten.

[1] Z. Lebensmitt.-Unters. u. -Forsch. **108**, 238—244 (1958). II. Chem. Univ.-Inst., Wien. B. Rossmann

Die Bestimmung von 1,ω-Dihydroxypolyäthylenoxyden führt R. Neu[1] durch Fällung mit Natriumtetraphenyloborat aus. Es bildet sich in Gegenwart von Bariumchlorid ein Polyäthylenoxyd-Addukt-Tetraphenylbor-Barium-Komplex, dessen Zusammensetzung von R. Neu an anderer Stelle[2] untersucht worden ist. Verf. bestimmt auf diese Weise Polyäthylenoxyde mit Molekulargewichten von 300—12000. — *Arbeitsvorschrift. Gravimetrische Bestimmung.* 100 mg Polyäthylenoxyd-Addukte werden in 10 ml bidest. Wasser gelöst und mit 1 ml 10%iger Bariumchloridlösung 15 min auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab und setzt unter Umrühren 10 ml 3%ige Natriumtetraphenyloboratlösung in bidest. Wasser zu. Nach 14 Std wird der Niederschlag abgesaugt, mit 100 ml Wasser gewaschen und nach scharfem Absaugen bei 50° C an der Wasserstrahlpumpe bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. — Im Niederschlag werden die Gehalte an Tetraphenyl, Bor und Barium wie folgt ermittelt. — *Tetraphenyl.* Etwa 300 mg des Niederschlages werden in 50 ml Methanol eingewogen, verteilt und mit 15 ml Wasser, 3 g Quecksilber(II)-chlorid und 1 g Natriumchlorid versetzt. Man rührt im geschlossenen Gefäß 2 Std. Dann wird die Lösung mit 2 Tr. 0,5%iger alkoholischer Bromkresolpurpurlösung versetzt und mit 0,1 n Alkalilauge titriert. — *Bor.* Zur austitrierten Lösung gibt man 10 g Sorbit und titriert mit 0,1 n Alkalilauge auf den gleichen Farbton wie vorher. — *Barium.* Aus der Lösung, in der Tetraphenyl und Bor schon bestimmt worden sind, wird mit Salzsäure Phenylquecksilberchlorid ausgefällt und abgenutscht. Auf dem siedenden Wasserbad verdampft man das Methanol und saugt das dabei noch ausfallende Quecksilbersalz wieder ab. Die blanke, wäßrige Lösung wird mit 10 ml 2 n Schwefelsäure so lange auf dem Wasserbad erhitzt, bis das Bariumsulfat grobkörnig ist. Der Niederschlag wird zunächst abwechselnd mit Aceton und Wasser gewaschen und dann wie üblich weiterbehandelt.

[1] Seifen-Öle-Fette-Wachse **84**, 167—170 (1958). Fa. Dr. Willmar Schwabe GmbH., Karlsruhe-Durlach. — [2] Fette u. Seifen **59**, 823 (1957).

Margot Zimmermann

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Zur Bestimmung von Propylen in der Äthylen- und Äthan-Äthylenfraktion *der Produktion von synthetischem Äthylalkohol* verwenden K. A. Goldbert und A. V. Alekseeva[1] das gaschromatographische Verfahren. Der Propylengehalt der Äthan- und Äthan-Äthylenfraktionen darf 0,2% nicht übersteigen. Der relative Fehler der beschriebenen Methode übersteigt nicht 10–15%. Als Adsorptionsmittel werden aktives Aluminiumoxyd und Silicagel MSM verwendet. Das letzte wird zur Verhinderung von Polymerisationserscheinungen im Soxhlet-Apparat mit 25%iger Salzsäure extrahiert und dann mit dest. Wasser Cl^-- und SO_4^{2-}-frei gewaschen. Als Trägergas wird CO_2 oder Luft genommen (Strömungsgeschwindigkeit 50 ml/min). Die Arbeitstemperatur beträgt 160° C. Die Konzentration der einzelnen Komponenten ermittelt man durch Volummessung nach Absorption von CO_2 in 40%iger Kalilauge oder aus der Höhe der Kurvenmaxima, die man bei Verwendung von Wärmeleitfähigkeitszellen erhält. Die Apparatur unterscheidet sich von den in der Literatur beschriebenen nur dadurch, daß das Gas aus der Adsorptionskolonne in einer 10 ml-Mikrobürette (0,01 ml-Einteilung) aufgefangen wird, während die Probe aus einer 500–1000 ml-Pipette zugegeben wird. Eine Analyse dauert bei Verwendung von Aluminiumoxyd etwa 30 min, bei Silicagel etwa 60 min. Auf Aluminiumoxyd kann Butan von Propylen getrennt werden, während man mit Silicagel die Summe beider erhält. Bei Verwendung von Wärmeleitfähigkeitszellen erzielt man auf einer Aluminiumoxydsäule (Körnung 0,25–0,5 mm) von 90 cm Länge mit 100 ml der Gasprobe innerhalb weniger Minuten eine klare Trennung der Komponenten, selbst wenn diese nur $^1/_{1000}$ der Grundkomponente betragen. Dabei wird auch Propan von Propylen getrennt, aber nicht Butan von Propylen. Diese Trennung erfordert langsameres Arbeiten.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 688–690 (1958) [Russisch]. Forsch.-Inst. f. synthet. Alkohole u. organ. Produkte. H. Nieswand

Zur Bestimmung des Phosphorgehaltes in festen Brennstoffen vergleichen W. Radmacher und W. Schmitz[1] mehrere Aufschlußmethoden und kommen zu dem Ergebnis, daß gleichgültig, ob die organische Substanz der Probe vor der eigentlichen Bestimmung verbrannt oder naßchemisch mittels Schwefelsäure unter Zusatz von Oxydationsmitteln aufgeschlossen wird, bei keiner der untersuchten Proben das Normverfahren (DIN 51725) Unterwerte liefert, die auf eine Verflüchtigung von Phosphor hindeuten. Da auch bei höheren Temperaturen als 775° C ± 25° C noch keine merklichen Phosphorverluste auftreten, arbeiteten die Verff. ein Schnellverfahren insbesondere zur Untersuchung von *Koks* aus, bei dem die Verbrennung des Materials durch Sauerstoffzufuhr gefördert wird. — *Arbeitsweise.* 1 g der getrockneten und auf Korngröße von unter 0,2 mm aufbereiteten Koksprobe wird in einen Platintiegel eingewogen. Man erhitzt den Tiegel vorsichtig mit kleiner Flamme und leitet mittels eines Quarzrohres (lichte Weite etwa 10 mm) langsam Sauerstoff in den Tiegel. Nachdem der Koks gezündet hat, reguliert man die Sauerstoffzufuhr so ein, daß die Verbrennungstemperatur 1000° C nicht wesentlich übersteigt. Gegen Ende der Verbrennung wird der Tiegel stärker erhitzt und die Zufuhr von Sauerstoff erhöht. Die Asche wird im Platintiegel mit 3,0 g des Aufschlußmittels (330 g Na_2CO_3 + 120 g $Na_2B_4O_7$) durch Schmelzen aufgeschlossen. Man löst die erkaltete Schmelze im Platintiegel mit 16 ml 4 n Salzsäure unter Erwärmen, spült die klare Lösung mit Wasser in einen Meßkolben von 100 ml Inhalt und füllt mit Wasser zur Marke auf. 25 ml der Lösung werden in einen

Meßkolben von 100 ml abgemessen. Nach Zugabe von 2,5 ml 7 n Schwefelsäure und 5 ml Natriumpyrosulfitlösung (200 g $Na_2S_2O_5$ + 800 ml Wasser) erhitzt man zum Sieden und läßt die Lösung 10 min in der Wärme stehen. Anschließend wird die Lösung auf etwa 20° C abgekühlt und unter ständigem Schütteln mit 9 ml 7 n Schwefelsäure und 10 ml Ammoniummolybdatlösung (50 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\ H_2O$ + 500 ml Wasser + 110 ml konz. Schwefelsäure; bei 20° C mit Wasser auf 1 l aufgefüllt) versetzt. Man spült im Hals des Meßkolbens hängengebliebene Ammoniummolybdatlösung mit etwa 5 ml Wasser in die Lösung, stellt die Temperatur der Lösung auf 20° C ± 1° C ein und fügt unter ständigem Umschütteln 2 ml Zinn(II)-chloridlösung (1 g $SnCl_2 \cdot 2\ H_2O$ + 2 ml konz. Salzsäure in 100 ml) zu. Hierauf wird die Lösung sofort mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und durchgemischt. 15 min nach Zugabe der Zinn(II)-chloridlösung wird die Extinktion E_1 der Lösung bei 720 mμ gegen Wasser gemessen. Der ermittelte Blindwert E_2 wird von E_1 abgezogen. Die den ermittelten Extinktionswerten zugehörigen Phosphorwerte entnimmt man einer zuvor aufgestellten Eichkurve.

[1] Brennstoff-Chem. **39**, 274—279 (1958). Ruhrkohlenberatung GmbH, Essen.
R. Fresenius

Ein photometrisches Verfahren zur Bestimmung von Schwefel in Kohlen und Humussäuren beschreiben M. N. Ahmed und G. J. Lawson[1]. In der zu untersuchenden Probe wird der Schwefel mit Salpetersäure zu Sulfat oxydiert und dieses mit 4-Amino-4′-chlordiphenyl gefällt. Der Überschuß des Fällungsmittels wird photometrisch bestimmt. — *Ausführung.* Die Probe (mit 1—2 mg Schwefel) wird mit 1,25 ml konz. Salpetersäure, die 25 mg NaCl/ml enthält, versetzt und 3 Std in einem Bombenrohr im Aluminiumheizblock auf 280° C erhitzt. Die erhaltene Lösung wird zur Trockne gedampft, der Rückstand wird mit 0,1 n Salzsäure aufgenommen und mit dieser auf 25 ml aufgefüllt (Lösung A). 10 ml dieser Lösung werden mit 15 ml einer gesättigten, etwa 0,18%igen Lösung von 4-Amino-4′-chlordiphenyl in 0,1 n Salzsäure sowie einer Spur Cetyltrimethylammoniumbromid versetzt. Nach 2 Std werden etwa 10 ml der überstehenden Lösung 10 min mit 2000 U/min zentrifugiert. 5 ml der klaren Lösung werden auf 100 ml aufgefüllt. 5 ml hiervon werden wiederum auf 50 ml ergänzt und in der 1 cm-Zelle die optische Dichte bei 254 mμ gemessen. Als Blindansatz wird 1 ml von Lösung A auf 500 ml verdünnt und ebenfalls bei 254 mμ gemessen, um Eigenabsorptionen durch Kohlen- oder Humussäureoxydationsprodukte zu kompensieren. Ein Reagentienblindansatz muß ebenfalls angesetzt werden. Das Verfahren kann auch auf organische Verbindungen übertragen werden. Die Genauigkeit ist besser als ± 1%.

[1] Talanta (London) **1**, 142—146 (1958). Univ. Edgbaston Birmingham (England).
H. Zimmer

Über die Methoden der Bestimmung der Säure-, Ester- und Jodzahl in Braunkohlenbitumenstoffen berichten I. A. Chrizman, V. E. Bonveč und E. M. Bejzerov[1]. Die genannten Kennzahlen werden in alkoholischen Extrakten der Braunkohlenbitumen bestimmt. Für die Bestimmung der Säurezahl und Esterzahl wird vorgeschlagen, gegen Thymolphthalein, statt gegen Phenolphthalein zu titrieren, da der Umschlagspunkt von farblos nach blau in der braunen Lösung besser erkennbar ist, als der nach rot. Es wird der Einfluß der Größe der Einwaage auf die Ergebnisse untersucht. Für die Bestimmung der Jodzahl, die den Gehalt an ungesätt. Verbindungen angibt, werden die Methoden von Hübl und Margosches verglichen, wobei sich ergibt, daß bei der zweiten Methode die ungesätt. Verbindungen nicht vollständig erfaßt werden. Es wird daher die Hüblsche Methode empfohlen. (In einer Anmerkung der Redaktion wird auch auf die Anwendbarkeit der Methode von Kaufmann hingewiesen.) — *Arbeitsweise. 1. Bestimmung der*

Säurezahl. Man versetzt 0,5 g der sorgfältig gepulverten Bitumenprobe, des Wachses oder Pechs mit 50 ml Alkohol, den man zuvor durch 5 min langes Kochen am Rückflußkühler von der gelösten Kohlensäure befreit und anschließend noch heiß mit 0,5 n alkoholischer KOH-Lösung gegen Thymolphthalein als Indicator neutralisiert hat. Man kocht nun 30 min auf dem Wasserbad am Rückflußkühler (Glasrohr), wobei man hin und wieder umschüttelt und titriert dann die heiße Lösung mit 0.2 n alkoholischer KOH-Lösung in Gegenwart von 5—10 Tr. Thymolphthaleinlösung. Den Umschlagspunkt ermittelt man in dunklen Proben durch Tüpfeln auf einer Porzellanplatte. Die Säurezahl wird wie üblich als mg KOH je g Probe berechnet. *2. Bestimmung der Esterzahl.* Nach der Bestimmung der Säurezahl versetzt man die Lösung mit 25 ml 0,2 n alkoholischer KOH-Lösung, kocht unter Rückfluß eine Stunde auf dem Wasserbad und titriert in der noch heißen Lösung mit 0,2 n Schwefel- oder Salzsäure den Laugeüberschuß bis zum Verschwinden der blaugrünen Farbe des Thymolphthaleins zurück. Den Umschlagspunkt ermittelt man wieder durch Tüpfeln.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 692—694 (1958) [Russisch]. Južnouralsker Geolog. Verwaltung u. Luftfahrtinst. Ufimsk. H. Nieswand

Ketone, Ester und Säuren, die bei der Oxydation von Paraffinen in flüssiger Phase auftreten, bestimmen I. V. Berezin und G. B. Meluzova[1] durch IR-Absorptionsmessung der CO-Bande. Verff. geben für die einzelnen Substanzen Extinktionskoeffizienten an und entwickeln Gleichungen zur Korrektur der Bandenverschiebung in Substanzgemischen. Ester und Ketone lassen sich genauer bestimmen, wenn zuvor die Säuren abgetrennt werden.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 476—484 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ. Moskau (UdSSR). H. Wunderlich

Eine polarographische Bestimmungsmethode von Thiophen und von aromatischen Sulfiden in Petroleumölen beschreiben H. V. Drushel und J. F. Miller[1]. Die Schwefelverbindungen werden hierzu mit Wasserstoffperoxyd zu Sulfonen oxydiert, die an der Quecksilbertropfelektrode reduzierbar sind. — *Vorschrift.* 2 ml eines asphaltfreien Rohöls (Kuwait Nr. 2, 1,08% Gesamtschwefel) werden in thiophenfreiem Benzol gelöst. Nach Zusatz von 20 ml Eisessig und 0.188 ml 30%iger Wasserstoffperoxydlösung wird etwa 2 Std am Rückflußkühler erhitzt. Die Benzolschicht wird dann durch Ausschütteln (5mal) mit 75 ml-Portionen Wasser von Eisessig befreit (auch von Peroxydresten), anschließend klar filtriert und mit Benzol auf 25 ml aufgefüllt. Zu 2 ml dieser Lösung werden 10 ml 0,2 m Tetra-n-butylammoniumjodidlösung in Methanol zugegeben, dann wird mit Benzol auf 25 ml aufgefüllt. Man durchperlt 15 min mit Stickstoff und temperiert gleichzeitig auf 25° C und polarographiert schließlich von —0,60 bis —2,4 V gegen die Quecksilberbodenanode. Wie aus Vergleichsmessungen mit synthetischen Sulfonen hervorgeht, ist die erste Stufe (bei —0,8 bis —1,4 V) für den Thiophengehalt, die zweite (bei —1,4 bis —1,85 V) für den Gehalt an *Diarylsulfiden* maßgebend. Die quantitative Auswertung ist auf den Polarogrammen dieser synthetischen Verbindungen aufgebaut. Beste Resultate werden bei einem Molverhältnis von Peroxyd zu Schwefel wie 3 : 1 erhalten. Auch Molekulardestillate von schwefelreichen chromatographischen Fraktionen von Petroleumölen lassen sich nach dieser Methode analysieren. Es muß stets mit Blindproben unter Auslassen der Oxydation verglichen werden. Für die Tropfelektrode ist $t = 3{,}73$ sec, $m = 1{,}70$ mg/sec bei offenem Stromkreis gewählt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1271—1280 (1958). Mellon Inst. Ind. Res., Pittsburgh Pa. (USA). K. Cruse

Den histochemischen und papierchromatographischen Nachweis von Inhaltsstoffen der Kartoffelknolle führen TH. BREYHAN, F. FISCHNICH und F. HEILINGER[1], indem sie Mikrotomschnitte der Knolle auf Chromatographiepapier (Schl. & Sch. 2040 b) abdrücken und die jeweils interessierenden Stoffe oder Stoffgruppen mit Farbreagentien nachweisen. Kombiniert wird dieser, rein qualitative Nachweis mit einer Ringchromatographie, indem der Abdruck des Knollenschnittes vom Zentrum aus chromatographiert wird (Isopropanol-Ammoniak-Wasser = 100:10:10 zur Trennung der Aminosäuren, Ninhydrinfärbung, Laufzeit $5^1/_2$ Std oder mit Wasser gesätt. Butanol + 10% Eisessig zur Trennung der Indolverbindungen, Laufzeit $3^3/_4$ Std, Färbung mit Ehrlichs Reagens). Die Proteine sind im Bereich der Augen angereichert. Am Nabelende werden zwei, am Kronenende eine Indolverbindung nachgewiesen. Die Arbeiten sollen auf den Nachweis anderer Stoffklassen ausgedehnt werden.

[1] Naturwissenschaften **45**, 420 (1958). Forschungsanst. f. Landwirtschaft Braunschweig-Völkenrode. URSULA BAUMANN

Die Sulfhydryl- und die Disulfidgruppen in intakter Wolle bestimmt J. P. E. HUMAN[1] durch Umsetzung mit einer organischen Quecksilberverbindung und polarographische Rücktitration des unverbrauchten Quecksilbers. Als Hg-Verbindungen eignen sich hierzu Neohydrin [Cl-Hg-CH_2-CH(OMe)-CH_2-NH-CO-NH_2] und p-Chlormercuribenzoesäure (p-CMB). — *Arbeitsweise. Sulfhydrylschwefel.* Man bereitet eine Pufferlösung, welche je 0,1 molar an Essigsäure, Borsäure und Phosphorsäure ist, und versetzt sie mit soviel 0,4 n Natronlauge, daß später beim Verdünnen auf das doppelte Volumen der p_H-Wert in den Bereich von 7,0—8,5 fällt. Zur konz. Pufferlösung fügt man $^1/_5$ des Volumens Wasser, sodann für je 15 ml 8 g Harnstoff als Faserquellmittel und soviel Gelatine, daß die Lösung daran 0,005%ig wird. Von dieser Lösung gibt man 22,5 ml zu 100 mg trockener Wolleinwaage, versetzt mit 1,5 ml $4 \cdot 10^{-3}$ m Neohydrin- (Lakeside Labs. Inc., Wisc.) oder p-CMB-Lösung (p-Chlor-Quecksilber(II)-benzoesäure), schüttelt leicht während 10 bis 12 Tagen, spült dann mit Stickstoff durch und bestimmt polarographisch das überschüssige Quecksilber. Einen Blindansatz (ohne Wolle) läßt man mitlaufen. — *Summe von Sulfhydryl- und Disulfidschwefel (Cystein und Cystin).* Von derselben Pufferlösung wie bei der vorstehenden Methode versetzt man wieder je 15 ml mit Wasser, Harnstoff und Gelatine, außerdem zur Reduktion der S-S-Bindungen mit 1,6 g krist. Natriumsulfit ($Na_2SO_3 \cdot 7\ H_2O$). Von dieser Lösung gibt man 22,5 ml zu 6,5—8,5 mg Wolle und läßt unter gelinder Bewegung 8—9 Tage reagieren. Danach ermittelt man wieder von der Lösung und einem Blindansatz polarographisch zwischen —0,2 und —0,9 V die Hg-Konzentration, aus deren Differenz man die Summe der SH- und S-S-Gruppen berechnet. — Des weiteren hat der Verf. die amperometrische Methode von W. STRICKS, I. M. KOLTHOFF und N. TANAKA[2] zur Bestimmung der Summe von SH- und S-S-Gruppen in Proteinhydrolysaten für Wollhydrolysatmengen verschiedener Größenordnung wie folgt abgeändert: *100 mg-Einwaagen.* Man hydrolysiert die Probe mit einem Gemisch von 1 ml konz. Salzsäure und 1 ml 98—100%iger Ameisensäure während 5 Std in einem 110° C heißen Ölbad, läßt abkühlen, stumpft die Säure mit 2,5 n Natronlauge bis zu einem p_H-Wert von 5,5 ab und verdünnt auf 25 ml. Davon gibt man 5 ml zu einer Mischung von 1,5 ml Chloroform und 15 ml einer frisch bereiteten und 15 min mit Stickstoff entlüfteten Lösung, welche im Liter 25,4 g Natriumborat, 67,4 g krist. Natriumsulfit und 49,7 g Kaliumchlorid enthält (mit dem entweichenden Stickstoff hat man auch das neutralisierte Wollhydrolysat durchgespült). Unverzüglich versetzt man mit einem geringen Überschuß an 0,01 m $HgCl_2$-Lösung und mißt, nachdem man vorher die Quecksilbertropfelektrode und die KCl-Brücke im

Stickstoffstrom eingesetzt hat, bei $-0{,}35$ V den Diffusionsstrom; man wiederholt die Messung 3mal nach Zusatz von je 0,15 ml weiterer $HgCl_2$-Lösung. Daneben mißt man den Reststrom der reinen Boratpufferlösung. — *10 mg-Einwaagen.* Man hydrolysiert wie oben 4 Std mit je 0,4 ml Säure, gefriertrocknet zu einem braunen Öl und nimmt dieses in 10 ml einer Lösung von 29,4 g Natriumborat und 57,6 g Kaliumchlorid im Liter auf. Hiervon versetzt man 7,8 ml mit 1 ml Chloroform, gast 15 min aus, fügt 1,2 ml 2 m Natriumsulfitlösung und $5 \cdot 10^{-3}$ m $HgCl_2$-Lösung in geringem Überschuß hinzu und mißt wie oben. — *0,05—0,10 mg-Einwaagen.* (Benutzung der von Cystein und Cystin in Gegenwart von Kobaltionen verursachten katalytischen Welle.) Zur Hydrolyse genügen je 0,2 ml Säure. Den Trockenrückstand löst man nach 4,5 Std in 4mal 5 ml einer 0,005%ig Gelatine enthaltenden, an Ammoniak und Ammoniumchlorid je 0,1 molaren Lösung, entlüftet mit schwach NH_3-haltigem Stickstoff (Waschflasche mit 0,1 n Ammoniak), fügt 1 ml 0,02 m $CoCl_2$-Lösung hinzu und polarographiert zwischen $-0{,}8$ und $-2{,}0$ V. Eine Eichkurve stellt man mittels des Hydrolysates der 100 mg-Probe durch Verdünnen, Gefriertrocknen usw. her.

[1] Textile Res. J. **28**, 647—654 (1958). Wool Textile Res. Labs., C.S.I.R.O., Melbourne (Australien). — [2] Analytical Chemistry **26**, 299 (1954).

F. Neumann

Die spektrophotometrische Bestimmung der gesamten Kohlenhydrate, mit der alle Wachstumsstadien verfolgt werden können, demonstriert B. R. Hewitt[1] am Beispiel von *Chlorella*. Eine Algenaufschwemmung wird 5fach verdünnt, und davon wird 1 ml mit 10 ml Anthronreagens versetzt (0,2 g Anthron, 8 ml abs. Alkohol, 30 ml Wasser und 100 ml konz. Schwefelsäure, 1,84). Nach 7minutigem Erhitzen im kochenden Wasserbad wird abgekühlt und die Extinktion bei 620 mμ gemessen. Der Gehalt an gesamten Kohlenhydraten wird in μg Glucose/ml Suspension angegeben. Der Fehler beträgt weniger als 8%.

[1] Nature (London) **182**, 246—247 (1958). Dept. Agric. and Stock, Toowoomba, Queensland (Australien).

B. Rossmann

Zur Bestimmung des Zinks in Pflanzenaufschlüssen reichern T. L. Yuan und J. G. A. Fiskell[1] dieses Metall durch *Ionenaustausch* an bzw. trennen es von anderen Metallen. — *Arbeitsvorschrift.* 5 g pflanzliches Material werden mit Perchlorsäure-Salpetersäure (1:3) behandelt. Nach dem Aufschluß wird zur Trockne eingedampft und nach Zusatz von 20 ml 6 m Salzsäure noch 20 min lang digeriert. Die Lösung wird in einen 50 ml-Meßkolben gebracht, aufgefüllt und zur Klärung stehen gelassen. Das Zink bestimmt man dann nach einer der beiden folgenden Methoden. — 1. Man bringt 5 oder 10 ml mit *weniger als 30 μg Zink* auf den Austauscher (5 g Dowex 1 X4, 200—400 mesh, der mit 0,01 m, dann mit 1 m Salzsäure zinkfrei gewaschen ist). Der Durchlauf wird verworfen. Dann spült man mit 10—15 ml 1 m Salzsäure nach und verwirft auch diesen Durchlauf. In einem 125 ml-Scheidetrichter sammelt man nun den Durchlauf von 5 ml redest. Wasser, mit dem man den Austauscher aufgerührt hat, und die folgenden 20 ml und 5 ml 0,01 m Salzsäure. Man fügt 6 m Ammoniak (zinkfrei) bis zum Umschlag von Methylrot zu, dann 50 ml Citratlösung (siehe unten) und 10 ml 0,01%ige *Dithizonlösung* in redest. Tetrachlorkohlenstoff. Wenn die Pflanzen mit einer großen Menge eines Fungicids oder Insecticids behandelt sind, muß man vor dem Dithizonzusatz 5 ml 0,25%ige Natriumdiäthylthiocarbaminatlösung zur Entfernung von z. B. Kupfer zugeben. Bei Auftreten eines Niederschlages wird dieser abzentrifugiert und dann Dithizon zugefügt. Man schüttelt 1 min kräftig um und entnimmt nach der Trennung 5 ml aus der organischen Phase, die man in einen 25 ml-Meßkolben bringt. Nach dem

Auffüllen mit Tetrachlorkohlenstoff mißt man spektralphotometrisch bei 535 mμ. — 2. Ein aliquoter Teil der Lösung mit einem Gehalt *bis zu 100 μg Zink* wird in der vorher beschriebenen Weise mit dem Austauscher behandelt. Die Durchläufe werden in einem 50 ml-Meßkolben gesammelt. Man fügt 1 Tr. 0,1%ige alkoholische Thymolphthaleinlösung und 4 n Natronlauge bis zur Blaufärbung hinzu. Dann titriert man mit 1 m Salzsäure bis gerade zur Entfärbung und versetzt mit 10 ml Clark-Lubbs-Puffer (p_H 9) sowie 3 ml *Zincon-Reagens*[2] [Zincon = 2-Carboxy-2′-hydroxy-5′-sulfoformazylbenzol (La Motte Chemicals Products Comp., Towson, Md.). Man löst 0,13 g in 2 ml 1 n Natronlauge und verdünnt auf 100 ml.] Dann füllt man zur Marke auf, mischt und mißt bei 620 mμ. — *Citratlösung.* 1 Mol Diammoniumcitrat wird in etwa 1,5 l redest. Wasser gelöst. Nach Zusatz von 85 ml konz. Ammoniak schüttelt man mit 50 ml Dithizonlösung (siehe oben) durch, läßt die Tetrachlorkohlenstoffschicht ab und schüttelt mit 50 ml reinem CCl_4 so lange, bis die organische Phase grün bleibt. Dann fügt man zu der Lösung 30 ml konz. Ammoniak und verdünnt auf 2 l. Zum Gebrauch verdünnt man nochmals 1 Teil der Lösung mit 4 Teilen redest. Wasser. — Es ist zweckmäßig, die Pflanzen naß zu veraschen, weil beim Glühen Verluste an Zink auftreten. Anwesenheit von Blei bewirkt bei Verfahren 1 Störung, aber durch Diäthyldithiocarbaminat kann diese unterdrückt werden. Es ist zweckmäßig, Doppelbestimmungen auszuführen, jedoch werden etwa 8% Zink zu wenig gefunden. — Der Austauscher wird hier nicht in der üblichen Glassäule, sondern in der Glastulpe für Filtertiegel, die mit einem Glaswollebausch verschlossen wird, angewendet. Die Durchlaufgeschwindigkeit soll 2 ml/min betragen und wird durch Lockern oder Pressen der Glaswolle geregelt.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 424—428 (1958). Univ. Gainesville, Fla. (USA). — [2] Yoe, J. H., und R. M. Rush: vgl. diese Z. **138**, 131 (1953); **145**, 47 (1955); **150**, 223 (1956). R. Klement

Zur Bestimmung des Zinks in pflanzlichem Material[1] mit Hilfe von *Zincon*[2] entfernen R. H. Maier und J. S. Bullock[3] störende Elemente durch Ionenaustausch. — *Vorschrift.* 1 g Pflanzenmaterial mit weniger als 50 μg Zink wird in einem 50 ml-Becherglas bei 475—500° C in einem Muffelofen 1 Std verascht[4]. Die Asche wird mit 5 ml konz. Salpetersäure, 5 ml Wasser und 2 ml 70%iger Perchlorsäure in der angegebenen Reihenfolge versetzt, 1 Std lang bei mittlerer Hitze gehalten und dann mit stärkerer Erhitzung zur Trockne gebracht. Man löst den Rückstand in 10 ml 2 n Salzsäure und filtriert unmittelbar in die Säule von etwa 15 cm Länge und 1,3 cm Durchmesser, die Dowex 1 X 8 (50—100 mesh) in Cl-Form in 7 cm hoher Schicht enthält. Um Spuren von Zink aus dem Austauscher zu entfernen wird er zuvor mit 100 ml 1 n Natronlauge und dann mit 50 ml 2 n Salzsäure behandelt. Die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt 1—3 ml/min. Das Filter wird dreimal mit je 5 ml 2 n Salzsäure gewaschen. Der Durchlauf und 40 ml 0,5 n Salzsäure zum Waschen werden verworfen. Das Zink wird vom Austauscher durch 30 ml 1 n Natronlauge abgelöst. Zu dem in einem 50 ml-Becherglas aufgefangenen Eluat werden 5 ml Clark-Lubs-Puffer p_H 9 gegeben und dieser p_H-Wert wird wieder mit Salzsäure eingestellt. Dann wird die Zinkbestimmung mit Zincon spektralphotometrisch durchgeführt[1]. Der Zinkwert wird einer Eichkurve entnommen, die auf die gleiche Weise einschließlich des Austauscherverfahrens hergestellt ist. Nach jeder Analyse soll der Austauscher noch einmal mit 30 ml 1 n Natronlauge und 30 ml 2 n Salzsäure gewaschen werden, um wieder betriebsbereit zu sein. Nach je 6 Analysen wird er verworfen. — Mehr als 600 μg Eisen werden nach der hier gegebenen Vorschrift nicht entfernt, müssen also vermieden

werden. Durch Zusatz von Reduktionsmitteln läßt sich die Störung durch Eisen verringern. — Im Vergleich mit dem A.O.A.C.-Verfahren werden gute Zinkwerte erhalten.

[1] Vgl. auch YUAN, T. L., u. J. G. A. FISKELL: J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 424 (1958); siehe das vorstehende Referat. — [2] YOE, J. H., u. R. M. RUSH: vgl. diese Z. **138**, 131 (1953): **145**, 47 (1955); **150**, 223 (1956). — [3] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 354—359 (1958). Univ. Tucson, Ariz. (USA). — [4] YUAN u. FISKELL empfehlen den nassen Aufschluß, weil beim Veraschen Verluste an Zink eintreten können. R. KLEMENT

Zur Bestimmung von Diäthyl- und Dibutylphthalat in Treibmitteln, welche aromatische Nitroverbindungen, Nitroester und Stabilisatoren enthalten, empfiehlt G. NORWITZ[1] nach Überprüfung zahlreicher Methoden (29 Literaturzitate) folgendes neu entwickelte Verfahren: Durch erschöpfende Ätherextraktion werden die Phthalate gemeinsam mit anderen Begleitstoffen aus dem Untersuchungsmaterial isoliert und die quantitativ mitextrahierten Nitroverbindungen in essigsaurer Lösung mittels Zinkstaub reduziert. Aus dieser Lösung können die Phthalsäureester durch Ausschütteln mit Petroläther abgetrennt und anschließend durch Verseifung mit alkoholischer Lauge bestimmt werden. Nitrocellulose, Nitroglycerin, Dinitrotoluol, Diphenylamin, Nitrodiphenylamin, Äthylcentralit, Äthylencarbonat sowie anorganische Salze stören nicht. Glycerintriacetat und Sebacindimethylester werden quantitativ, Saccharose-octaacetat zum Teil miterfaßt und täuschen zu hohe Phthalatgehalte vor. — *Arbeitsweise.* 5 g Probe werden in der Papierhülse eines Soxhletapparates über Nacht mit 125 ml wasserfreiem Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers wird der in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben befindliche Rückstand mit 35 ml 60%iger Essigsäure bis zum beginnenden Sieden erhitzt und unter Umschütteln portionsweise mit 6 g Zinkstaub versetzt. Man läßt unter häufigem Schütteln 5 min auf einer Heizplatte bei mäßiger Wärme stehen, wobei eine kräftige Gasentwicklung erfolgen soll (mit Uhrglas bedecken). Dann kühlt man in einem Wasserbad auf Zimmertemperatur ab, verdünnt mit 200 ml Wasser, rührt um und dekantiert nach dem Absetzen die überstehende Flüssigkeit in einen 500 ml-Scheidetrichter. Der Niederschlag wird noch 2mal mit je 50 ml Wasser verrührt und die Waschwässer nach dem Absetzen ebenfalls in den Scheidetrichter dekantiert. Die essigsaure Lösung wird 3mal mit je 60 ml Petroläther (KP 30 bis 60° C) 1 min ausgeschüttelt und die organischen Schichten werden in einem 250 ml-Erlenmeyer-Kolben vereinigt. Auf dem Dampfbad wird der Petroläther abgedampft und der Rückstand in 10 ml 95%igem Äthanol gelöst. Nach Zugabe von 3—4 Tr. Phenolphthaleinlösung (1 g + 125 ml Äthanol + 125 ml Wasser) gibt man tropfenweise etwa 0,45 n äthanolische Kalilauge (25 g KOH + 600 ml 95%iges Äthanol + 50 ml Wasser, mit 95%igem Äthanol zu 1000 ml verdünnt) bis gerade zur Rötung zu und entfärbt wieder durch tropfenweise Zugabe von 0,1 n Salzsäure. Nun verseift man mit genau 10 ml alkoholischer Kalilauge 40 min am Rückfluß (bei Niederschlagsbildung einige Tropfen Wasser zugeben). Danach versetzt man mit 50 ml Wasser, kühlt im Wasserbad ab, fügt weitere 3—4 Tr. Indicatorlösung zu und titriert mit 0,1 n Salzsäure zurück. Ein Blindwert mit 10 ml Alkohol und 10 ml Lauge wird in analoger Weise behandelt und aus der Differenz beider Titrationen der Gehalt an Diäthyl- bzw. Dibutylphthalat berechnet. — Nach den Beleganalysen ist der Fehler bei Abwesenheit der erwähnten störenden Stoffe durchweg kleiner als 1%.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 216—223 (1958). Pitman-Dunn Labs., Philadelphia, Pa. (USA). H. GARSCHAGEN